Untersuchung über die Trennung der isomeren Xylidine und Derivate des vicinalen Metaxylidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Wilhelm Winkelhausen
aus Preuß. Stargard.

ACAD. LAGD. RAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 1911.

Danzig.
Druck von A. Schroth.
1911.

198

Referent: Herr Professor Fischer-Erlangen.

Meinen Eltern
in tiefer Dankbarkeit und Verehrung
gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde der philosophischen Fakultät der Kgl. Universität zu Erlangen vorgelegt und angenommen. Ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle insonderheit dem Herrn Referenten

Herrn Professor FISCHER

für das mir erwiesene Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Es erscheint mir als eine besondere Pflicht,

Herrn Prof. Dr. G. SCHULTZ

auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit im chemisch-technischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt wurde, als meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für das stete Wohlwollen und die gütige Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ, meinen gehorsamsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543503_0104

Inhalts-Übersicht.

Seite

Einleitung.

Zusammenstellung technischer Methoden zur Trennung der Handelsxylidine 11
Zusammenstellung über die Isolierung der im Handel nicht gangbaren Xylidine 18

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial 23
Untersuchung auf seine Komponenten 27
a) as-Metaxylidin 27
b) v-Metaxylidin 28
c) Paraxylidin 32
Trennung des Ausgangsmaterials 34
Untersuchung des Rückstandes nach der Trennung 37
Allgemeines über die angewandten Reaktionen und Folgerungen . 38
Saure Sulfattrennung 41
a) Hochsiedendes Xylidin 41
b) v-Metaxylidin 44
Derivate des v-Metaxylidins 47
a) v-Metaxylidinsulfonsäure 47
b) v-Metaxylenolsulfonsäure 49
c) Nitro v-Metaxylidinsulfonsäure 51
d) Diamidoxylolsulfonsäure 54
e) Nitrometaxylenolsulfonsäure 55
Derivate des Metaxylols 56
a) s-Metaxylolsulfonsäure 56
b) s-Xylolsulfochlorid 57
c) s-Xylolsulfamid 58
d) Konstitutionsbeweis 58
e) v-Metachlorxylol 59
f) v-Metabromxylol 61
Derivate des v-Metaxylenols 61
a) Mononitroxylenol 61
b) Nitroxylenol 62
c) Dibromxylenol 64
Bixylyle 66
a) 2,4 2,4 Bixylyl 67
b) 2,5 2,5 „ 69
c) 2,6 2,6 „ 71

Einleitung.

Zusammenstellung technischer Methoden zur Trennung der Handels-Xylidine.

Die große Wichtigkeit des Xylidins für die Farbstoffchemie stellte der Technik die Aufgabe, Methoden zur Reindarstellung der einzelnen Isomeren des Handels-Xylidins zu finden. Die Xylidine werden aus dem Gemisch der drei Xylole, die durch fraktionierte Destillation des Leichtöls aus dem Steinkohlenteer isoliert werden, über das Nitroprodukt hin gewonnen. Die Zusammensetzung des Teerxylols mit 70—85 % Metaxylol läßt davon Abstand nehmen, die Xylole als solche in die reinen Isomeren zu zerlegen, was vermittelst der Sulfosäuren nicht schwierig zu erreichen wäre.[1]) Ebenso werden die Nitroxylole keinem Trennungsverfahren unterworfen.

„Das technische Produkt besteht gewöhnlich zum größten Teil aus Metanitroxylol ($1 \cdot 3\ CH_3 \cdot CH_3\ 4\ NO_2 \cdot C_6H_3$) neben wechselnden Mengen von Isomeren, von denen es nicht getrennt wird. Es dient ausschließlich zur Darstellung von Xylidin.“ (Friedländer I S. 4.)

Die Verarbeitung reiner Xylole würde ja auch nicht zu reinen Xylidinen führen, da nur das Paraxylol reines Paraxylidin liefern würde, während Ortho- und Metaxylidin je zwei Isomere geben würden, die dann trotz der Xyloltrennung wiederum noch den Verfahren zur Reindarstellung unterliegen würden. Die Trennung der Xylole würde also zu keinem Ziele führen.

Man geht also davon aus, daß Teerxylol als Ganzes in Xylidin zu verarbeiten und aus letzterem, dem Handelsxylidin, die reinen Isomeren abzuscheiden. Für die Technik kommen

[1]) Jacobsen B. X. 1010.

dabei nur as-Metaxylidin $1 \cdot 3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot 4 \cdot NH_2$ und Paraxylidin $1 \cdot 4 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot 2 \cdot NH_2$ in Betracht, da die anderen Isomeren wegen ihres geringen Vorhandenseins zu keiner technischen Bedeutung gelangen können.

O. N. Witt ließ sich ein Verfahren zur Trennung der im Handelsxylidin enthaltenen Isomeren patentieren (Patent Nr. 34 854 vom 5. Mai 1885).

„121 kg käufliches Xylidin werden durch 400 kg rauchende Schwefelsäure von 20 % Anhydrit bei 80—100 ° in Monosulfosäuren übergeführt. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich die schwerlösliche Sulfosäure des Metaxylidins ab, während aus dem Filtrat und den Waschwässern die leichtlösliche Sulfosäure des Paraxylidins in bekannter Weise in Form ihres Natronsalzes isoliert werden kann."

„Die Sulfosäuren können entweder als solche in der Farbenfabrikation verwandt werden oder in die zu Grunde liegenden Xylidine übergeführt werden, und zwar entsteht Paraxylidin durch trockene Destillation der paraxylidinsulfosauren Salze, während Metaxylidin durch Erhitzen der Metaxylidinsulfosäure mit verdünnten Säuren auf höhere Temperatur gewonnen werden kann." (Friedländer I S. 19.)

Hierzu wird (l. c.) weiter bemerkt: „Das Verfahren wird durch die notwendige Anwendung von rauchender Schwefelsäure, noch mehr durch die verschiedenen Operationen, von denen die Zersetzung der Metaxylidinsulfosäure nur durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure technisch ausführbar ist, sehr kostspielig, so daß die Abscheidung des Paraxylidins schon ganz besondere Vorteile bieten müßte, um lohnend zu erscheinen."

Hier sei noch angefügt, daß es auch wahrscheinlich ist, daß die schwerlösliche Metaxylidinsulfosäure nicht einheitlich sein wird und wenigstens von v-Metaxylidinsulfosäure verunreinigt sein wird, da diese ebenfalls sehr schwer löslich ist.[1]) Es würde also das hieraus erhaltene Metaxylidin noch einem Reinigungsverfahren unterliegen müssen. In den näheren Angaben von E. Nölting, O. N. Witt

[1]) Siehe S. 47.

und S. Forel[1]) ist auch nur auf die Gewinnung des Paraxylidins hingewiesen, wobei besonders hervorgehoben wird, daß aus verschiedenen Handelsxylidinen immer wenigstens 25 % Paraxylidin erhalten worden sind.

Weit größere Bedeutung hat das Patent von L. Limpach (Nr. 39947 vom 19. September 1886), da es vor allen Dingen die Gewinnung des reinen as-Metaxylidins vorsieht.

„Meine Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß Metaxylidin 1. 3. 4. mit Essigsäure ein schönkrystallisiertes Salz erzeugt, während die übrigen Isomeren des Xylidins sämtlich mit Essigsäure keine krystallisierbaren Salze geben. Gibt man zu Rohxylidin eine bestimmte Menge Essigsäure, man kann dazu Eisessig oder auch eine verdünnte Essigsäure nehmen, so krystallisiert alles vorhandene Metaxylidin als essigsaures Salz aus und kann mit Leichtigkeit durch Absaugen oder Abpressen oder noch besser mittelst Zentrifuge (Schleuder) von den übrigen Isomeren getrennt werden. Auf diese Weise erhält man das Metaxylidin sofort absolut rein. Durch mehrere Versuche wurde ermittelt, daß der Durchschnittsgehalt an reinem Metaxylidin in der Regel 40—50 % des Rohxylidins beträgt. Man braucht deshalb eigentlich nur soviel Essigsäure zuzusetzen, als dem durch einen kleinen Versuch ermittelten Gehalt an Metaxylidin entspricht.

„Die Mutterlaugen d. h. das abgetrennte Basengemisch enthalten unter anderen noch eine sehr wertvolle Base, das Paraxylidin 1. 4. 2., welches daraus mittelst Salzsäure als salzsaures Salz gewonnen werden kann. Man versetzt zu diesem Zweck ein Molekül der Mutterlauge mit einem Molekül wässeriger Salzsäure und trennt das nach Verlauf von einigen Tagen auskrystallisierte salzsaure Salz durch Pressen oder Schleudern. In der Regel können auf diese Weise noch 20—25 % von angewendetem Rohxylidin als salzsaures Salz gewonnen werden. Die nach Abtrennen des salzsauren Salzes resultierenden Mutterlaugen, hauptsächlich aus den isomeren Orthoderivaten des Xylidins bestehend, lassen sich ebenfalls sehr gut technisch verwerten.“

---

[1]) B. XVIII. 2664.

Hierzu wird bemerkt: „Das Verfahren entspricht hinsichtlich der Einfachheit der Ausführung und des geringeren Preises der angewandten Materialien allen Anforderungen, die man vom technischen Standpunkt bei der Reinigung eines an sich schon billigen Produkts stellen muß. Die Verarbeitung von reinem Metaxylidin ist bei der Darstellung gewisser Azofarbstoffe von Vorteil, da das Para- und Orthoxylidin hierbei gelbstichigere Nuancen liefern, die sich den entsprechenden Toluidinkombinationen nähern, wogegen Paraxylidin als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von festem Cumidin dienen kann.

„Der als Regel angegebene Prozentgehalt des Handelsxylidins an Para- uud Ortho-Verbindungen dürfte sich nur auf einen speziellen Fall beziehen, da manche Xylidine fast ausschließlich aus Metaxylidin bestehen, was auch von anderer Seite bestätigt wird.“ (Friedländer I S. 19.)

Nach diesem Trennungsverfahren wird wohl heute allgemein in der Technik gearbeitet, da die Vorzüge ins Auge fallend sind. Aber noch einige andere Methoden sind hier zu nennen. So das Patent Nr. 71 969 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer & Co. Elberfeld, vom 13. Juli 1893. Es heißt darin:

„Es fehlte bislang an einer Methode, das technisch wertvolle Paraxylidin bequem aus dem rohen Xylidin zu isolieren. Vielfaches Umkrystallisieren der Salze des rohen Paraxylidins führt nur höchst unvollkommen zum Ziel, und auch die Methode von Witt (Patent Nr. 34 854) dürfte technisch kaum verwertbar sein.

„Es ist nun eine äußerst bequeme Methode gefunden worden, die sehr schnell zu einem vollkommenen reinen Paraxylidin führt, und technisch mit größter Leichtigkeit ausuführen ist. Dieselbe gründet sich darauf, daß das Paraxylidin im Gegensatz zu seinen Isomeren eine sehr gutkrystallisierende Benzylidenverbindung gibt, die sich leicht rein isolieren läßt und beim Zerlegen mit Säure wieder Benzaldehyd und reines Paraxylidin gibt, während die Benzylidenverbindungen des Metaxylidins flüssig ist und bis jetzt noch in keiner Weise zum Erstarren gebracht werden konnte.

„Zur Darstellung von Paraxylidin nach dem vorliegenden Verfahren nimmt man am besten ein von Metaxylidin möglichst freies Xylidin, da die Gegenwart von viel Benzyliden-Metaxylidin die Krystallisation des Benzyliden-Paraxylidins sehr verlangsamt. Sehr zweckmäßig wird man dabei z. B. von einem rohen Paraxylidin, wie man es nach Abtrennung der Hauptmenge des Metaxylidins aus Handelsxylidin nach dem Verfahren des Patents Nr. 39947 erhält, ausgehen.“ (Friedländer III, 20.)

Die Vorzüge dieses Verfahrens ändern sich mit dem Prozentgehalt des Xylidins an anderen Isomeren. Die Ausfällung des Paraxylidins als salzsaures Salz nach Patent Nr. 39947 bietet bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen eine genügende Gewißheit für die Reinheit des Paraxylidins, auch ohne jede Umkrystallisation. Die Konzentrationsverhältnisse hierfür sind aber günstigere, als für die Krystallisation der Benzylidenverbindung notwendig sind, sie erfordern allerdings längere Zeit. Die Ausbeute an reinem Paraxylidin ist dabei eine noch bessere. Diese Beobachtung, die im Verlauf der Arbeit gemacht wurde, soll später bestätigt werden.

Weiter muß erwähnt werden das Patent von Dr. E. Bornstein und Dr. S. Kleemann (Nr. 56322 vom 30. Oktober 1890), das eine Trennung der Xylidine durch Behandlung mit Schwefeldioxyd bewirkt.

„Das im Handelsxylidin enthaltene Metaxylidin, als auch das Isomere, in dem gleichen Gemisch sich findende Orthoxylidin geht bei Einwirkung von Schwefeldioxyd-Gas eine krystallisierte Verbindung mit demselben ein, während das Paraxylidin einen solchen krystallinischen Körper nicht entstehen läßt.

„Die Verbindung aus Schwefeldioxyd und Metaxylidin bildet hellgelbliche, dünne Nadeln, und ist unlöslich in Äther und Benzol. Erwärmt man sie mit Wasser, so schmelzen sie alsbald zu einem schweren Öl, erhitzt man länger, so steigt Öl, weil in seine Komponenten zerfallend, in dem Wasser nach oben. Dieser Fall erfolgt auch schon beim Liegen der Krystalle an der Luft; unter Erwärmung wird flüssiges Metaxylidin zurückgebildet, während daneben

ein kleiner Anteil sich durch Oxydation in festes Sulfat verwandelt. Die Zusammensetzung der Verbindung mit schwefliger Säure entspricht der Formel: SO_2 $(C_8\ H_{11}\ N)_2$, gefunden wurde durch Titration mit Jodlösung SO_2 = 19,1—20,2 %, berechnet 20,9 %.

„Die Isomere Verbindung aus Orthoxylidin mit Schwefeldioxydgas bildet weiche, mehr bräunliche Nadeln von ähnlichen Eigenschaften. Gefunden 19,7—20,0 % SO_2.

„Wir benützen das geschilderte Verhalten zur Trennung des Paraxylidins von seinen Isomeren. In käufliches Xylidin des Handels wird schwefelige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Die Masse hellt sich auf und erwärmt sich schwach. Nach längerem Stehen und Erkalten erstarrt das ganze zu einem Brei feiner gelblicher Nadeln.

„Man presst oder zentrifugiert denselben, läßt, wenn nötig, die ablaufenden flüssigen Anteile nach einer zweiten Sättigung mit schwefeliger Säure nochmals stehen und vereinigt die erhaltene zweite Ausscheidung mit der ersten. Durch kurzes Erhitzen des abgetrennten Öls für sich oder mit Wasser wird die überschüssige schwefelige Säure entfernt und zurück bleibt reines Paraxylidin. Aus dem krystallisierenden Anteil werden die freien Basen (hauptsächlich aus Metaxylidin und zum geringen Teil Orthoxylidin) durch Erwärmen mit Wasser isoliert. Ihre Trennung kann in der Weise geschehen, daß man die Basen mit der molekularen Menge einer stärkeren Mineralsäure, z. B. Salzsäure, versetzt. Nach längerem Stehen krystallisiert das Salz des Metaxylidins aus, während das Isomere gelöst bleibt und durch Abpressen entfernt werden kann. (Friedländer III, 1001.)

Zu diesem Verfahren muß bemerkt werden, daß die Gewinnung wirklich reinen Paraxylidins auf große Schwierigkeiten stößt, sobald ein Xylidingemisch zur Verarbeitung gelangt, das nur wenig Paraxylidin enthält. Es ist dann sehr schwer, die flüssigen Anteile von der Krystallisation zu trennen, und die letztere zersetzt sich, wie oben erwähnt, schon an der Luft, noch leichter natürlich unter Druck beim Pressen, sodaß man freies Metaxylidin fast stets mit in die abgesaugte Flüssigkeit erhält, was einerseits die

Reinheit des Paraxylidins beeinflusst, andererseits Verluste an Metaxylidin verursacht. Ist jedoch die Konzentration des Paraxylidins gegenüber dem Metaxylidin nur eine geringe, so krystallisiert es nicht mehr. Die genannten Gründe finden im Verlauf der Arbeit ihre Bestätigung.

Schließlich ist noch ein Verfahren der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. patentiert worden (Nr. 780615 vom 5. September 1895), das auf dem Verhalten der Aminbasen im allgemeinen gegen Formaldehyd beruht, je nachdem die Parastellung im Kern zur Amingruppe ein freies oder ein besetztes (für gewöhnlich methyltragendes) Kohlenstoffatom ist. Zu ersterem würden von den Xylidinen, abgesehen von dem s-Metaxylidin, das hier nicht in Betracht kommt, Paraxylidin gehören, sowie v-Ortho- und v-Metaxylidin, zu den zweiten as-Meta- und as-Orthoxylidin.

„Die Basen dieser zweiten Gruppe vereinigen sich nun, wie sich gezeigt hat, weit schwieriger mit Formaldehyd, als die Basen der oben erwähnten ersten Gruppe unter den gleichen Verhältnissen, und die Basen der zweiten Gruppe vereinigen sich im Gemenge mit solchen der ersten Gruppe überhaupt nicht mit Formaldehyd, solange noch Basen der ersten Gruppe vorhanden sind.

„Diese Tatsache gestattet eine technisch wertvolle, absolut quantitative Trennung derartiger Basenmengen.“ (Friedländer IV, S. 65.)

Die Verarbeitung von Rohxylidin nach dieser Methode, die einfach auf der Einwirkung von für das vorhandene Paraxylidin berechneten Mengen Formaldehyd während mehrerer Stunden bei 70—100° auf die salzsaure Lösung des Xylidingemenges beruht, liefert dann Diamidodiparaxylylmethan und reines as-Metaxylidin. Sie ist daher nur dort anwendbar, wo das Paraxylidin technisch nicht anders verwertet werden soll, als zur Darstellung eines roten Azo-Farbstoffes, der in der Lackindustrie Verwendung findet. Es sei aber erwähnt, daß diese Verbindung niemals ganz rein sein wird, da sie wenigstens durch ein isomeres, nämlich durch die entsprechende Verbindung des v-Metaxylidins verunreinigt sein wird, die besonders leicht entsteht.[1])

[1]) P. Friedländer M. 19. 640.

Zusammenstellung über die Isolierung der im Handel nicht gangbaren Xylidine.

Andere Trennungsmethoden für Handelsxylidine sind in der Literatur nicht erwähnt. Von den vier anderen Isomeren des Xylidins sind aus dem Handelsprodukt bisher nur v-Metaxylidin erhalten worden. E. Nölting und Pick gewannen es ohne große Mühe aus dem technischen Xylidin.[1])

„Man hat nur die Eigenschaften dieser Base im Auge zu behalten, so bietet sich der einzuschlagende Weg von selbst. Das Sulfat derselben ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, und die Acetylverbindung, die bedeutend höher als diejenige der anderen Xylidine schmilzt (176,5 °), wird durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder 25 %iger Schwefelsäure nicht angegriffen, während die anderen Acetxylidine unter diesen Bedingungen leicht verseift werden.

„Man braucht also nur technisches Xylidin in das Sulfat überzuführen, krystallisieren zu lassen, und aus den Mutterlaugen der letzten Krystallisation die Base in Freiheit zu setzen. Man fraktioniert dieselbe und führt den von 212—216 ° siedenden Anteil mittelst Essigsäureanhydrid in Acetverbindung über. Durch fraktionierte Krystallisation des so erhaltenen Gemisches gelang es uns nicht, das v-Metacetxylid in reinem Zustande darzustellen, man erhält es jedoch leicht, wenn man die rohe Acetverbindung mit dem vierfachen Gewicht 25 %iger Schwefelsäure einige Stunden am Rückflußkühler kocht, wobei die anderen Acetxylidine verseift werden. Beim Erkalten krystallisiert das v-Metacetxylid zum großen Teil aus, der Rest kann aus den Mutterlaugen nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden. Zur vollkommenen Reinigung wird es am einfachsten aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Man erhält es so in weißen, bei 176 ° schmelzenden Nadeln mit allen von Nölting und Forel beschriebenen Eigenschaften. Die Verseifung wurde früher mit konzentrierter Salzsäure im Rohr bei 150 ° vor-

[1]) B. 21. 3150.

genommen, wir haben jetzt gefunden, daß sie sich auch durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler mit etwa dem dreifachen Gewicht 70—75 %iger Schwefelsäure auf 200 ° bewerkstelligen lässt."

Dieselben Verfasser berichten (l. c.) weiter: „Zur Darstellung des v-Metaxylidins haben wir noch einen anderen Weg gefunden, der ebenfalls gute Resultate liefert. Während alle übrigen Xylidine sich durch Eisessig leicht acetylieren lassen, wird das v-Metaxylidin von demselben nur wenig angegriffen. Erhitzt man die obenerwähnte, aus den Mutterlaugen des technischen Xylidins abgeschiedene Base während 24 Stunden mit dem gleichen Gewicht Eisessig und destilliert sodann, so enthält der unter 300 ° siedende Anteil beträchtliche Mengen v-Metaxylidin.

„Durch Wiederholen dieser Operation kann man ein noch reicheres Produkt erhalten, jedoch ist dies nicht zu empfehlen, da es immerhin noch nicht rein ist und ein Teil des v-Metaxylidins sich acetyliert. Die bei der ersten Acetylierung unangegriffene Base wird mit Acetanhydrid und sodann mit 25 %iger Schwefelsäure behandelt und die bei 176 ° schmelzende Acetverbindung wie früher erhalten.

„Bei Verarbeitung größerer Mengen Xylidins ist diese Methode vorzuziehen, da man von dem kostspieligen Essigsäureanhydrid viel weniger braucht. In der über 300 ° siedenden Acetverbindung ist eine kleine Menge des bei 176 ° schmelzenden Derivates enthalten, welches man durch Verseifen der Isomeren mit 25 %iger Schwefelsäure erhalten kann." (B. 21. 3150.)

In der gleichen Abhandlung bemerken genannte Verfasser in einer Fußnote: „Die Bildung des symetrischen Nitrometaxylols beim Nitrieren des Metaxylols nachzuweisen, ist mir immer noch nicht gelungen."

Man nimmt heute allgemein an, daß es nicht entsteht und also s-Metaxylidin im Handelsxylidin nicht vorhanden ist.

Ebensowenig ist in der Literatur eine Methode erwähnt, nach der eines der beiden Orthoxylidine aus Rohxylidin isoliert worden wäre. Die Mitteilungen von Wroblewski[1]) über ein isoliertes Orthoxylidin sind

[1]) An. 207. 97 und B. 18. 2904.

später von O. Jacobsen[1]) und endgültig von E. Nölting und B. Pick[2]) als ein Irrtum richtiggestellt worden. Die Notiz im Lehrbuch von Beilstein über die Abscheidung von v-Orthoxylidin als Formxylid, deren Quelle leider nicht benutzt werden konnte (Soc. 77. 65) erstreckt sich wahrscheinlich nur auf die Trennung der beiden Orthoxylidine von einander, nicht aber aus dem Rohxylidin, aus dem die anderen Isomeren ausgefällt sind. Abgesehen von der vorliegenden Arbeit, die den Beweis dafür erbringen kann, mag diese Notiz mit der Mitteilung von E. Nölting und S. Forel[3]) verglichen werden, welche nur Orthoxylol verarbeiteten und für die Reindarstellung des v-Orthoxylidins die Acetylverbindung für sehr geeignet halten. Die sämtlichen Arbeiten, die mit den beiden Orthoxylidinen ausgeführt worden sind, haben als Ausgangsmaterial Orthoxylol oder Derivate des Orthxylols benutzt. So O. Jacobsen[4]), der das Orthoxylol zuerst im Teerxylol nachgewiesen hat[5]) Er erhält durch Nitrieren mit Salpetersäure und Reduktion mit Essigsäure und Eisen hauptsächlich das as-Orthoxylidin. $1 \cdot 2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_6 H_3 \cdot 4 N H_2$ E. Nölting und S. Forel[6]) dagegen nitrieren Orthoxylol mit Salpeter-Schwefelsäure, reduzieren mit Zinnchlorür und Salzsäure und kommen so mit wenig Nebenprodukt zu v-Orthoxylidin. A. Thöl[7]) geht für die Darstellung von v-Orthoxylidin $1 \cdot 2 C \cdot H_3 \cdot CH_3 \cdot C_6 H_3 3 NH_2$ vom festen Dibrom-Orthoxylol ($1 \cdot 2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_6 H_2 \cdot 4 \cdot 5 Br_2$) aus, indem er es nitriert, reduziert und mit Natriumamalgan entbromt. Seine Angaben über die Derivate des erhaltenen V-Orthoxylidins stimmen nicht ganz mit denen von Nölting und Forel überein.

Andere Darstellungsweisen von as-Orthoxylidin, wie die aus as-Orthoxylenol mit Bromzinkammoniak und Brom-

---

[1]) B. 18. 3166.
[2]) B. 21. 3152.
[3]) B. 18. 2673.
[4]) B. 17. 160.
[5]) B. 10. 1010.
[6]) B. 18. 2670.
[7]) B. 18. 2561.

ammonium[1]), aus Orthoxylol mit Hilfe von Hydroxylamin[2]), schließlich aus salzsaurem Metatoluidin durch Kochen mit Methylalkohol am Rückflußkühler[3]) haben hier weiter kein Interesse. Jedenfalls steht fest, daß es noch nicht gelungen ist, das Orthoxylidin aus dem technischen Xylidin zu isolieren, daß es aber darin enthalten sein muß, weil die Technik wenigstens größtenteils (vergl. dagegen O. Jacobsen, B. 17. 160) rohes Teerxylol zur Herstellung von Xylidin verwendet. Die prozentuelle Zusammensetzung der Isomeren schwankt sowohl im Teerxylol, als auch noch mehr im Handelsxylidin, wie schon aus den Bemerkungen bei den obengenannten Patenten hervorgeht. Man vergleiche z. B. nur die entgegengesetzten Mitteilungen, daß die Teerxylole mindestens zu 10—15 % aus Orthoxylol bestehen und etwa zu 20—25 % aus Paraxylol[4]) und daß Xylidine im Handel erscheinen, die nahezu reines as-Metaxylidin darstellen.[5])

Die Arbeiten über die Gehaltsbestimmung der Handelsxylidine von Wilhelm Vaubel[6]) sind ebenfalls resultatlos verlaufen, da keine einwandsfreien Methoden für die Bestimmung der Isomeren gefunden werden konnten.

Wahrscheinlich bewirkt das verschiedene spezifische Gewicht der einzelnen Isomeren schon eine Änderung der prozentuelen Zusammensetzung innerhalb ein und derselben Partie eines Handelsxylidins, wenigstens wenn sie lange ruhig gelagert hat. Die Unterschiede der spezifischen Gewichte sind zwar nur geringe:

v-Ortho-Xylidin	0,991	bei	15 °
v-Meta- „	0,98	„	15 °
as- „ „	0,91804	„	15 °
s- „ „	0,9938	„	0 °
Para- „	0,98	„	15 °

---

[1]) P. Müller, B. 20, 1039.
[2]) C. Graebe, B. 34. 1779.
[3]) L. Limpach, B. 21. 646.
[4]) O. Jacobsen, B. 10, 1013.
[5]) Friedländer I, S. 19.
[6]) Fr. 36. 285 ff.

Immerhin ist auffallenderweise das as-Metaxylidin das leichteste, was nicht ohne Einfluß sein mag.

Die vorliegende Arbeit stellt nun einen Versuch dar, Ortho-Xylidin aus technischen Xylidin zu isolieren und liefert einige Beiträge zu den Trennungsmethoden der Isomeren.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Zur Ausarbeitung vorliegender Versuche stand durch gütige Vermittelung des Herrn Prof. Dr. Schultz ein Xylidin von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Rummelsburg zur Verfügung, das aus der Reindarstellung des as-Metaxylidins und Paraxylidins als Abfallprodukt zurückbleibt und technisch als solches für billige Farben verwandt wird.

Es war eine braune Flüssigkeit mit nicht sehr angenehmen Teergeruch, die ziemlich wasserhaltig war. Trotzdem wurde es, auch während des ganzen Verlaufs der Arbeit stets vermieden, das Xylidin mit Chlorcalcium oder anderen Mitteln zu trocknen, da die Bildung von basischen Salzen zu befürchten ist, die abgesehen von den Verlusten Störungen bei der Destillation hervorruft und ein richtiges Bild der Siedekurve nicht gestattet. Es wurde vielmehr der Fraktionierkolben bis zum Beginn des Übergangs von Xylidin offengelassen und das sich in dem Aufsatzrohr des Kolbens kondensierende Wasser mit einem aus Filtrierpapier gedrehtem Stäbchen herausgewischt, wobei allerdings auch Verluste an Xylidin nicht zu vermeiden waren. Es mag hier auch gleichzeitig Erwähnung finden, daß das Xylidin noch bis 200° Wasser festhält, was auf das Vorhandensein von Hydraten schließen lässt.

Das vorliegende Xylidin siedete von 210—220° und zwar gingen von 100 ccm Substanz über:

50	ccm	bis	215°
25	„	„	216°
7	„	„	217°
7	„	„	220°

Darauf stieg das Thermometer plötzlich und es trat unter Dampfentwickelung Zersetzung ein. Die Destillation gab keine Aufschlüsse über die Zusammensetzung des Xylidins. Die Siedepunkte der verschiedenen Isomeren liegen alle ziemlich zusammen:

v-Orthoxylidin siedet bei 223° [1])
as- „ „ „ „ 226° (Schmelzpunkt 49)
v-Meta „ „ „ „ 216° (i. D.)
as- „ „ „ „ 212°
s- „ „ „ „ 220°
Para- „ „ „ „ 215°

Nach dem Verlauf der obigen Destillation konnte unter der Voraussetzung, daß as-Metaxylidin und Paraxylidin bereits in der Fabrik gewonnen war und unter Berücksichtigung des mittleren Barometerstandes in München von 716 mm immerhin angenommen werden, daß in ziemlicher Konzentration Orthoxylidine vorlagen. Gemäss der technischen Herstellungsweise dieses Xylidins aus Xylol, das mit Salpeterschwefelsäure nitiert wird, und nach den obenerwähnten Untersuchungen von E. Nölting und S. Forel [2]) über die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Orthoxylol im Gegensatz zu der von Salpetersäure allein, konnte sogar die Vermutung nahe liegen, daß in der Hauptsache nur v-Orthoxylidin vorhanden sei.

Es wurden daher zunächst einfache Versuche angestellt, durch Umkrystallisation leichtausfallender Salze ein reines Produkt zu erhalten. Durch Einrühren von einem Molekül Xylidin in ein halbes Molekül Schwefelsäure, die etwa soweit mit Wasser verdünnt, daß sie 10%ig war, wurde ein dicker Brei erhalten, der sich beim Kochen mit gelber Farbe löste. Nach dem Erkalten konnten weisse Krystalle in Blättchenform abgesaugt werden. Die Mutterlauge lieferte nach dem Einengen eine zweite rötlich gelbe Krystallisation, die sich an Ausbeute zu der ersten wie 7 : 10 verhielt. Beide Krystallisationen wurden für sich durch Natronlauge zerlegt und das Xylidin mit Wasserdampf übergetrieben. Beide

[1]) zusammengestellt nach Beilstein II, S. 540 ff.
[2]) B. 18. 2670.

Xylidine zeigten genau dieselbe Siedekurve und zwar die des Ausgangsmaterials. Mit gleich negativem Erfolg verliefen Proben von Oxalat- und Tartratfällungen, die zwar leicht krystallisierende Salze, aber keine reinen Produkte gaben. Ebenso ungünstig gestaltete sich der Versuch, durch Darstellung der Acetxylidverbindung zu Resultaten zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde Xylidin mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäure 6—8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, sodann rektifiziert. Nach einem langen langsam steigenden Vorlauf wurde hierbei schliesslich aus der Fraktion von 310—317° ein Öl erhalten, das nach dem Abpressen auf einen Tonteller eine Krystallisation ergab, die nach Umkrystallisieren aus ganz verdünntem Alkohol einen unregelmässigen Schmelzpunkt von 99—108° zeigte.

Es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß die Schmelzpunkte der Acetylverbindungen das sicherste und feinste Merkmal für die Reinheit der Xylidine sind. Leider liegen auch sie zum Teil sehr nahe beieinander.

v-Orthoacetxylid	schmilzt	bei	131°	[1])
as- „	„	„	99°	[2])
v-Meta	„	„	176°	[3])
as-Meta	„	„	129°	[4])
s-Meta	„	„	140° (144°)	[5])
Para-	„	„	138° (139°)	[6])

Die Darstellung dieser Körper, die im Laufe der Arbeit häufig gebraucht wurden, fand, wie hier vorausgeschickt werden soll, später nicht nach dem alten Verfahren des Kochens mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler statt, sondern nach der sehr bequemen und äusserst empfehlenswerten Methode, die von A. Kaufmann ausgearbeitet worden ist.[7]) Xylidin, frisch destilliert, wurde in der zweifachen Gewichtsmenge Benzol, das

---

[1]) B. 18. 2562.
[2]) B 17. 161.
[3]) B. 21. 3150.
[4]) B. 18. 2677.
[5]) B. 18. 2678.
[6]) B. 11. 1538.
[7]) B. 42. 3481.

getrocknet war, gelöst und in diese Lösung Essigsäureanhydrid in gleicher Gewichtsmenge wie Xylidin, langsam eingerührt. War ein reines Xylidin zur Verwendung gekommen, so krystallisierte die Acetylverbindung nach dem Erkalten in gutausgebildeten Nadeln oder Blättchen aus. Wurde dagegen ein Xylidingemisch auf diese Weise acetyliert, so blieb alles in Lösung. In diesem Falle wurde die Acetylverbindung dadurch isoliert, daß man die ganze Lösung mit ziemlich viel Wasser auf dem Wasserbad erhitzte, wodurch das Benzol fortging. Dann wurde mit Ammoniumcarbonat die überschüssige Essigsäure neutralisiert, weil sie das Festwerden derartiger Acetylgemische sehr verlangsamt oder ganz verhindert. Auf diese Weise gelang es immer, reine Acetylverbindungen zu erhalten, ohne daß destilliert wurde und die daher in besonderem Mass geeignet waren, Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des betreffenden Xylidins, das angewendet worden war, zu ziehen.

Der Versuch, ein salzsaures Salz des Ausgangsmaterials durch Mischen molekularer Mengen Xylidin und konzentrierte Salzsäure zu erhalten, mißlang, da auch nach wochenlangem Stehen keine Krystallisation eintrat.

Die Formylverbindung, die durch ein viertelstündiges Kochen des Rohxylidins mit der halben Gewichtsmenge 90%iger Ameisensäure hergestellt wurde, siedete zum größten Teil von 285—300° und erstarrte in der Kälte vollständig und schmolz nach dem Abpressen auf einem Tonteller ungenau zwischen 85 und 101°. Aus dem Vorlauf bis 285° erfolgte ebenfalls eine Krystallisation, die nach dem Abpressen einen zwar höheren, aber noch unregelmässigeren Schmelzpunkt aufwies, nämlich von 99—122°. Aus dem ersteren Hauptanteil erhielt man beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol neben harten glashellen Nadeln, weiche, weiße, filzige. Nebenbei bildete sich beim Lösen ein Öl, das in der Kälte unkrystallinisch erhärtete. Die harten Nadeln schmolzen trotz scheinbarer Reinheit ebenfalls nicht einheitlich, sondern von 95—103°.

Die bisher beschriebenen Reaktionen genügten nunmehr, um das Ausgangsmaterial als ein Gemisch verschiedener

Xylidine zu charakterisieren. Denn wären die Orthoxylidine in ziemlicher Konzentration vorhanden gewesen, so hätte zum wenigsten die Acetyl- oder Formylverbindung zu einem einigermaßen reinen Produkt führen müssen. Wäre irgend ein anderes oder auch ein Orthoxylidin besonders an der Zusammensetzung beteiligt, so hätte das Chlorid ein festes Salz geben müssen, da ein einigermaßen reines Xylidin mit Salzsäure immer leicht krystallisiert.

Es galt nun festzustellen, welche Isomeren an der Zusammensetzung des vorliegenden Materials beteiligt sind.

Untersuchung des Ausgangsmaterials auf seine Komponenten.

a) as-Metaxylidin.

Als erstes wurde as-Metaxylidin gefunden. Das Rohxylidin wurde mit einem kleinen Überschuß molekularer Mengen Eisessig, der auf etwa 85 % heruntergestellt war, unter Vermeidung von Wärmeentwicklung, um Acetylbildung zu vermeiden, versetzt. Nach 24 stündigem Stehen in einem kalten Raum war ein Krystallbrei entstanden, der die ganze Mischung durchsetzte, sodaß es fast den Eindruck machte, als ob alles erstarrt wäre. Er ließ sich aber gut absaugen. Das feste Xylidinacetat wurde aus 25 %iger Essigsäure (1 Eisessig auf 4 Wasser und von dieser Lösung 5 Teile auf 4 Teile Substanz) umkrystallisiert. Beim Beginn der Krystallisation aus der schon erkalteten Lösung trat wieder starke Erwärmung auf (Übersättigte Lösung) und nach dem Absaugen der Krystalle erstarrte auch die ganze Mutterlauge, sodaß sie nicht mehr filtriert werden konnte. Das aus den Krystallen freigemachte Xylidin siedete von 209—213°, der Hauptanteil konstant zwischen 211 und 212°. Die Acetylverbindung hiervon zeigte den Schmelzpunkt 127°, beweist also unzweideutig das as-Metaxylidin. Das Xylidin aus der erstarrten Mutterlauge siedete in der Hauptmenge von 211—213°. Die Acetylverbindung hieraus schmolz bei 121—122°, zeigte also genau an, daß das Xylidin nicht ganz reines as-Metaxylidin

war, entgegen der Behauptung von Limpach,[1]) daß die ganze Krystallisation reines as-Metaxylidin liefert. Die Verunreinigung wird wahrscheinlich auf Anwesenheit von Spuren von Paraxylidin beruhen. Jedenfalls wurde sie durch einstündiges Kochen am Rückflußkühler mit 25 %iger Schwefelsäure glatt verseift, was die Anwesenheit von v-Metaxylidin ausschließt.

Aus der Mutterlauge des Xylidinacetats, die die anderen Basen enthielt, wurde ebenfalls das Xylidin durch Neutralisieren mit Natronlauge und Abtreiben mit Wasserdampf frei gemacht. Es siedete nunmehr von 212—226°. Seine Acetylverbindung siedete von 295—320°, wobei zum Schluß Zersetzung eintrat, wies also keinen großen Unterschied zu dem Ausgangsmaterial auf. Sie erstarrte nur zu einer weichen Masse.

Auch war aus diesem Xylidin kein krystallines Chlorid zu erhalten, was nunmehr auf Paraxylidin hätte schließen lassen können. Eine genauere Prüfung durch Herstellung der Benzyliden-Verbindung verlief ebenfalls vorläufig resultatlos. 60 g des aus der Acetatmutterlauge erhaltenen Xylidins wurden in einem geräumigen Reagenzrohr mit 53 g frischdestillierten Benzaldehyd vermischt und gut durchgeschüttelt. Das entstandene Wasser wurde mittelst einer Pipette entfernt und das Reaktionsgemisch nach zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es war auch nach tagelangem Stehen kein festes Produkt entstanden, was zu dem Trugschluß führte, daß kein Paraxylidin anwesend sei.

Hierauf und auf die im dritten Abschnitt beschriebene Isolierung des Paraxylidins als Chlorid gründet sich die im ersten Teil der Arbeit eingefügte Bemerkung, daß das Ergebnis der Benzylidenreaktion wesentlich von der, Konzentration des Paraxylidin abhängt.

b) v-Metaxylidin.

Da das Paraxylidin als nicht vorhanden angesehen wurde, wurde das vom as-Metaxylidin befreite Rohöl in

[1]) vergl. Patent Nr. 39947.

Sulfat übergeführt. 200 g Rohöl wurden in die Lösung von 70 g konzentrierter Schwefelsäure in 350 ccm Wasser (etwa 15 %ig) langsam eingerührt. Es entstand sofort ein weißer Niederschlag, der über Nacht stehen gelassen und dann abgesaugt wurde. Aus der Mutterlauge wurden, auf die immer wiederkehrende Art und Weise des Zerlegens mit Natronlauge und nachheriger Wasserdampfdestillation 33 g Xylidin frei gemacht. Aus der Krystallisation ergaben sich etwa 100 g Xylidin. (Die Wasserdampfdestillation arbeitete wie die Zahlen hier beweisen, immer mit recht erheblichen Verlusten an Material).

Letzteres Xylidin siedete von 212—219°, zeigte also von dem ausgegangenen Rohöl keinen Unterschied. Die Formylverbindung hieraus, die zur Kontrolle auch noch aus ganz besonders gereinigtem Sulfat hergestellt wurde, siedete von 275—302° und aus dem gereinigten von 270—288°. Aus keinem derselben war, auch nicht in der Kälte, eine Krystallisation zu erhalten, woraus der Schluß gezogen werden konnte, daß die Sulfatkrystallisation aus einem Gemisch verschiedener Xylidine besteht.

Das aus der Sulfatmutterlauge regenerierte Xylidin siedete bei 212—216°, der Hauptanteil ziemlich konstant von 213—214°. In diesem abgetrennten Xylidin wurde gemäß den Angaben von E. Nölting und B. Pick[1]) nach dem v-Metaxylidin geforscht. Zu diesem Zwecke wurden zwei Proben desselben mit gleicher Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid während 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wodurch es vollständig acetyliert war. Die erste Probe wurde destilliert. Nach einem langen Vorlauf bis 285° ging das Reaktionsprodukt bis 308° über. Eine auf einem Tonteller abgepreßte Probe schmolz von 85—133°. Das Produkt wurde sodann mit dem vierfachen Gewicht 25 %iger Schwefelsäure 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach der Nacht waren weiße Nadeln auskrystallisiert, die abgesaugt und im Exsikkator getrocknet den Schmelzpunkt von 172° zeigten. Dies bewies, daß reines v-Metaacetxylid vorlag, folglich v-Metaxylidin vorhanden

[1]) B. 21. 3150.

sei. Die zweite Acetylierungsprobe wurde nicht destilliert, sondern einfach stehen gelassen. Am nächsten Tage erstarrte beim Umschütten aus dem Kolben in ein Becherglas ein Teil des Reaktionsgemisches. Derselbe wurde abgesaugt und aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Es wurden weiche, weiße, filzige Nadeln vom Schmelzpunkt 172° erhalten. Der krystallisierende Teil war also nach dem Umkrystallisieren auch reines v-Metaxylid. Der flüssig gebliebene Anteil wurde destilliert und siedete nach einem Vorlauf bis 160° von 296—309°. Diese Fraktion erhärtete zu einer weichen Masse.

Nachdem auf diese Weise v-Metaxylidin einwandfrei in dem Rohöl nachgewiesen war, galt es festzustellen, inwieweit die Sulfatabscheidung genügt, das v-Metaxylidin zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurde das Xylidingemisch, das aus dem krystallisierten Sulfat erhalten worden war, auf v-Metaxylidin untersucht. Zwei verschiedene Acetylierungsproben, die eine mit Eisessig, die andere mit Essigsäureanhydrid wurden angesetzt, nachdem das Xylidin aus gut umkrystallisierten Sulfat abgeschieden und frisch destilliert (212—219°) war. Das Reaktionsprodukt der ersten Probe mit Eisessig wurde rektifiziert, es ergab bis 150° einen Vorlauf größtenteils Essigsäure, dann ging bis 220° so gut wie nichts über. Von 220° an jedoch begann ein ziemlich lebhafter Übergang, der bei 243° sogar längere Zeit konstant blieb. Die letzte Fraktion von 280—295° erstarrte zu einer weichen Masse. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren konnten schlecht ausgebildete Nadeln erhalten werden, die ziemlich konstant bei 118/120° schmolzen. Dieselben waren ziemlich nichtssagend für die Analyse. Wertvoll war jedoch das Verhalten des Vorlaufs bei der Destillation der Acetylverbindung. Denn der langsame Übergang von 220° an läßt erkennen, daß nicht angegriffenes Xylidin vorhanden war, was auf die Anwesenheit von v-Metaxylidin auch in diesem Anteil des Xylidins schließen ließ.[1]) Die zweite Acetylierungsprobe mit Essigsäureanhydrid bestätigte diese Anwesenheit. Das Produkt, das im Eis vollständig erstarrt war, wurde ohne weitere Reinigung mit dem vierfachen Gewicht 25 %iger Schwefel-

[1]) Vergl. die oben cidierten Angaben von Nölting und Pick

säure verseift. Nach dem Erkalten waren einige Flocken ausgefallen. Es war also nur wenig v-Metaxylidin vorhanden. Das aus der Verseifung erhaltene Xylidin siedete von 212—217°.

Die Anwesenheit des v-Metaxylidins ließ erkennen, daß die Sulfattrennung zu seiner Abscheidung aus dem Gemisch nicht genügte, wie es Nölting auch angibt. Es erschien daher ratsam, den Umweg der Sulfatdarstellung überhaupt zu sparen, und das Rohöl, wie es nach der Abscheidung des as-Metaxylidin vorlag, direkt zu acetylieren, um das v-Metaxylidin zu isolieren. Der Vorgang dabei war immer der gleiche. Die Acetylierung mittelst Essigsäureanhydrid in gleichen Gewichtsmengen zum Xylidin, abdestillieren der überschüssigen Säure und evtl. unangegriffenen Xylidins, verseifen mit dem vierfachen Gewicht 25 %iger Schwefelsäure. Es krystallisierte dann ein Teil des v-Metaxylids aus. Das Ausäthern des Restes war infolge der anwesenden Essigsäure sehr unpraktisch, er krystallisierte aber regelmäßig aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation nach dem Abtreiben der verseiften Xylidine in langen weichen Nadeln aus und zwar, da derselbe eine ziemlich konzentrierte Salzlösung war, quantitativ, und konnte gut abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Häufig blieb ein von anderen nicht verseiften Xylidinen verschmiertes Produkt, das sich während der Destillation zu runden Kugeln zusammenballte, zurück. Dasselbe konnte durch einmaliges Umkrystallisieren aus siedender ganz verdünnter Säure genügend gereinigt werden. Die Ausbeuten an v-Metaxylid waren verschieden.

Das aus der Verseifung zurückerhaltene Xylidin siedete bei 212—215° mit einem geringen Vor- und Nachlauf.

Von	210—211°	gingen über	2 %
bis	212°	„ „	21 „
„	213°	„ „	29 „
„	214°	„ „	26 „
„	215°	„ „	11 „
„	216°	„ „	6 „
„	223°	„ „	5 „
		Sa.	100 %

Die Siedekurve hat sich im Vergleich mit der des Ausgangsmaterials also nach unten verschoben, obgleich sich doch der Siedepunkt eigentlich dadurch, daß zwei Isomere bereits abgeschieden sind, erhöht haben sollte.

Die Formylverbindung hiervon war auch durch tagelanges Stehen am kühlen Ort nicht zum Krystallisieren gebracht. Das Xylenol, das durch Diazotieren dieses Xylidins erhalten wurde, blieb ebenfalls nur ein Öl. Beide Reaktionen, sowie die erniedrigte Siedekurve zeigten an, daß das Xylidin immer noch ein Gemisch sein mußte.

c) Paraxylidin.

Endlich gelang es auch in der jetzigen Zusammensetzung des Materials das Paraxylidin aufzufinden. 30 g Xylidin, wie es aus der Verseifung nach der Darstellung von v-Metaxylid gewonnen war, wurden mit 27 g frischdestillierten Benzaldehyd versetzt. Es trat sofort eine Trübung ein. Das Wasser, das sich bildete, wurde teilweise mechanisch abgehoben, teilweise durch Abdampfen, das zur Vervollständigung der Reaktion ohnehin notwendig war, entfernt. Aber erst nach 5 Tagen, während dessen die Verbindung in der Kälte stehen gelassen wurde, konnten 7 g feste Krystalle abgesaugt werden. Sie waren grünlich gefärbt und schmolzen nach dem Abpressen bei 96°.[1]) Zur Kontrolle für die Reinheit dieser Verbindung wurde aus reinem Paraxylidin später dieselbe Verbindung dargestellt, die Krystalle entstanden dabei schon beim Mischen der Komponenten trotz der Wärme und dem Wassergehalt sehr leicht. Sie schmolzen auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 96°. Es war also damit Paraxylidin in dem Gemisch gefunden und bestätigt.

Da die Abscheidung des Paraxylidins als flüssige Schwefeldioxyd-Verbindung sehr bequem erschien, so wurde mit dieser Reaktion nach dem obenerwähnten Patent Nr. 56322 ein Versuch gemacht, in 50 g Xylidin besagter Zusammensetzung wurden aus 50 g Natriumbisulfit gewonnenes Schwefeldioxydgas eingeleitet. Es erwärmte

[1]) Michaelis, A. 274. 237. Vergl. dagegen L. Pflug, A. 255. 169.

sich stark und nahm eine dunkelrote Färbung an. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem festen Brei. Bei dem Versuch, denselben abzusaugen, zerflossen die Krystalle und Schwefeldioxyd verflüchtigte sich, sodaß es nicht möglich war, eine Trennung zu erzielen.

Dieser Versuch, der noch mit verschiedenen Wasserzusätzen wiederholt wurde, aber gleichfalls ohne Erfolg, berechtigte zu der Äußerung, die oben dem citierten Patent beigefügt wurde. Die Konzentrationsverhältnisse des Paraxylidins müssen sehr viel größere sein, als hier vorlagen, um zu einem reinen Paraxylidin zu gelangen.

Gute Erfolge erzielten aber jetzt Ausfällungen des salzsauren Salzes aus diesem Gemisch. In einer Krystallisationsschale wurde Xylidin besagter Zusammensetzung in einem Molekül konzentrierter Salzsäure gelöst, und an einem kühlen Ort aufbewahrt. Nach 24 Stunden begann die Krystallisation, die mehrere Tage in Anspruch nahm. Als nach vier Tagen abgesaugt wurde, was leicht zu bewerkstelligen war, war die Krystallisation noch nicht beendet. Denn nach 24 Stunden hatten sich in der Mutterlauge noch wieder Krystalle ausgeschieden. Sehr viel schneller ging die Krystallisation vor sich, wenn die erkaltete Chloridlösung mit einigen reinen Krystallen von salzsaurem Paraxylidin geimpft wurde. Man konnte dann schon nach 3 Stunden reichliche Krystallausscheidung beobachten. Um aber der Vollständigkeit der Krystallisation sicher zu sein, wurde mit dem Absaugen immer 8 Tage gewartet.

Das Chlorid, weiße Blättchen, die sich an der Luft oberflächlich rot färben (sehr typisch) wurde ohne jede weitere Reinigung alkalisch mit Wasserdampf übergetrieben. Das erhaltene Xylidin siedete mit einem geringen Vor- und Nachlauf, der nicht getrennt aufgefangen wurde, von 213—215°. Die Acetylverbindung hiervon zeigte den für Paraxylid richtigen Schmelzpunkt von 140° und war durch $1^1/_2$ stündiges Kochen mit der dreifachen Menge 25%iger Schwefelsäure vollständig verseift. Es ist also nicht notwendig, das Chlorid umzukrystallisieren, um zu reinem Paraxylidin zu gelangen, wobei allerdings besonders be-

achtet werden muß, daß konzentrierte Salzsäure, keine verdünnte, als Ausfällungsmittel benutzt worden ist und davon genau ein Molekül angewendet wurde. Ein Überschuß von Salzsäure fällt andere Isomere mit aus.

Da nun aus den eigentlich gesuchten Orthoxylidinen die drei anderen Isomeren des Handels-Xylidins gefunden waren, mußte versucht werden, die Ausscheidung dieser drei möglichst quantitativ zu gestalten, um zu einem Produkt zu gelangen, in dem womöglich nur noch ein Orthoxylidin zurückgeblieben war. Zu diesem Zweck wurde zur Abscheidung von as-Meta- und Paraxylidin nunmehr genau nach Patent Nr. 39947 verfahren und dann das v-Metaxylidin mittelst seiner Acetylverbindung isoliert. Die Ausbeuten schwankten, was vielleicht auch damit zusammenhängen mag, daß das Ausgangsmaterial in verschiedenen Portionen und zu verschiedenen Zeiten von der Fabrik bezogen wurde.

Ein Beispiel, das an einem Kilo Ausgangsmaterial durchgeführt werden soll, mag die ungefähren Zahlenwerte geben, die natürlich keinen Anspruch auf quantitative Bestimmungen machen können, da quantitative Bestimmungen, wie aus der späteren Arbeit erhellt, überhaupt unmöglich sind.

Trennung des Ausgangs-Materials.

a) as-Metaxylidin.

Ein Kilo des Rohxylidins wurde mit 600 g Eisessig und wenig Wasser versetzt, wobei Wärmeentwickelung möglichst vermieden wurde. Die Reaktion konnte durch Wasserkühlung und genügend langsamer Zugabe der Säure so geleitet werden, daß die Temperatur nicht über 30° stieg. Nach 48 Stunden wurde der nichtkrystallisierte Teil als dunkler Syrup abgesaugt. Derselbe wurde mit einem Überschuss konzentrierter Natronlauge vorsichtig neutralisiert und gut durchgeschüttelt. Das Ende der Reaktion zeigte sich durch das Verschwinden des kloakenartigen Geruches, der dem essigsauren Xylidingemisch eigentümlich ist, deutlich an. Das freigewordene Xylidin wurde mittelst Scheidetrichter getrennt. Es resultierten auf diese Weise

750 g allerdings feuchtes Xylidin. Demnach wären also 25% as-Metaxylidin abgeschieden worden. Wenn das flüssige Xylidinacetat alkalisch mit Wasserdampf abgetrieben wurde, so war der wiedergewonnene Teil Rohöl bedeutend geringer, wonach sich an dieser Stelle berechnen liess, daß auf Verluste durch die Dampfdestillation mindestens 5% zu veranschlagen sind, die teils auf Kosten ungenügender Kondensation, teils auf die Löslichkeit des Xylidins in Wasser zurückzuführen sind; vom Ausäthern mußte Abstand genommen werden.

b) Paraxylidin.

Die 750 g Rohöl wurden sodann ohne weitere Reinigung in genau molekularen Mengen Salzsäure (625 ccm einer Säure von spezifischen Gewicht 1,18) gelöst und nach dem Erkalten mit einigen Krystallen Paraxylidinchlorid geimpft. Ohne diesen Zusatz war keine Krystallisation zu erreichen. Nach 8 Tagen konnte abgesaugt werden. Aus der Mutterlauge wurde, wie gewöhnlich, die Base freigemacht und 515—520 g Xylidin erhalten. Das entspräche dann einem Gehalt von 23,5% Paraxylidin. Da man hier die 5% Verlust durch Destillation in Abrechnung bringen muß, so ergibt sich als genaueres Resultat 20,4% reines Paraxylidin.

Hier soll noch einmal auf die Abscheidung des Paraxylidins zurückgegriffen werden, die nach der Benzaldehydreaktion erhalten worden war. Es war hierfür, wie oben ersichtlich, ein Xylidin verwendet, aus dem bereits as- und v-Metaxylidin abgeschieden worden war, von dem also, v-Metaxylidin mit 23,5% angenommen, wie später bewiesen wird, 520 g einem Kilo Ausgangsmaterial entsprächen. Aus 30 g dieses Xylidins waren 7 g feste Benzylidenverbindung nach 5tägiger Krystallisation erhalten worden. Aus 520 g = 1 Kilo Ausgangsmaterial wären darnach 121 g erhalten, was einem Gehalt von 7% Paraxylidin entsprechen würde. Diese Berechnung beweist klar, daß diese Reaktion schlecht arbeitet, abgesehen von dem bereits mitgeteilten, daß sie in einem Xylidin, aus dem nur as-Metaxylidin entfernt war, überhaupt kein Resultat ergab.

c) v-Metaxylidin.

Die restlichen 520 g Rohöl wurden, da die Sulfattrennung für die Gewinnung des v-Metaxylidins für ungenügend befunden worden war, mit Essigsäureanhydrid acetyliert. 520 g Xylidin wurde mit Essigsäureanhydrid 7—9 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Temperatur der Mischung erreichte dabei eine Höhe von 152°. Nach dem Erkalten fand sich meistens ein dickes Öl vor, das durch Destillation von überschüssiger Säure befreit wurde. Dieses wurde dann mit $2^1/_2$ l 25%iger Schwefelsäure (aus 2 l Wasser und 500 g konzentrierter Schwefelsäure) bis zur vollständigen Lösung, die meistens schon in einer Stunde erreicht war, gekocht. Der Kolben war von vornherein so groß gewählt, daß er diese Flüssigkeitsmengen fassen konnte.

Oder es wurde nach der bereits beschriebenen bequemeren Methode von Kaufmann folgendermaßen gearbeitet: 520 g Xylidin wurden in 1100 g Benzol gelöst und allmählich 520 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach dem Erkalten wurde die Lösung, ohne Ausscheidungsprodukte zu berücksichtigen, mit 1500 ccm Wasser versetzt und der Dampfdestillation unterworfen, wodurch Benzol, Essigsäure und ev. auch nicht angegriffenes Xylidin überging. Darauf wurde die Wassermenge auf 2 l ergänzt und 500 g konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, das Ganze bis zur klaren Lösung gekocht. Nach dem Erkalten krystallisierte dann v-Metaxylid rein weiß in weichen Nädelchen aus. Sie wurden abgesaugt, das Filtrat alkalisch gemacht, Xylidin abgetrieben und aus dem erkalteten Rückstand der Dampfdestillation eine zweite Krystallisation von Xylid gewonnen. So gelang es 250—300 g Xylid zu erhalten, während 250 g verseiftes Xylidin zurückblieben. Diese Ergebnisse lassen mit Berücksichtigung der Verluste einen Gehalt von ca. 23% v-Metaxylidin, auf das Ausgangsmaterial bezogen, berechnen.

Im Vergleich zu der Sulfattrennung sind diese Resultate allerdings erheblich bessere. Denn aus 200 g Xylidin waren damit 33 g noch nicht einmal ganz reines v-Metaxylidin erhalten worden, aus welcher Ausbeute sich mit

Berücksichtigung des damals angewandten Materials und der Verluste sich ein Gehalt von 13,5 % v-Metaxylidin berechnen ließ. Aber die schwankenden Resultate der oben beschriebenen Reaktionen lassen auch das Ergebnis von 23 % bezweifeln.

Es sind also isoliert worden:

25 % as-Metaxylidin
20 % Paraxylidin
23 % v-Metaxylidin

68 % im Ganzen und im Mittel blieb ein Rückstand von 250 g Xylidin, das nunmehr das Ausgangsmaterial zur Auffindung von Orthoxylidin wurde.

Untersuchung des Xylidin-Rückstandes nach der Trennung.

Das neue Ausgangsmaterial, d. h. das Xylidin, das nach der Abscheidung von as-Meta-Para und v-Metaxylidin übrig blieb, siedete von 210—218° und zwar gingen

von 210—212°	1 %
bis 213°	35 %
„ 214°	33 %
„ 215°	20 %
„ 218°	11 %
	100 %

Die Siedekurve hatte sich also keineswegs erhöht. Die Formylverbindung, durch die nach Limpach[1]) nach dem Ausfällen der anderen Isomeren eine Trennung der Orthoxylidine gelingen soll, siedete von 285—300°, genau wie die des ursprünglichen Materials, nur daß sie nicht zum Erstarren zu bringen war; sie blieb auch in der Kälte flüssig. Die Acetylverbindung siedete ebenfalls von 285 bis 300° und krystallisierte in der Kälte zu einer weichen Masse, die auch auf einem Tonteller nicht fest wurde. Das Xylenol war und blieb ebenfalls nur ein Öl. Die Benzoylverbindung bildete eine feste fettige Masse, die zum Umkrystallisieren ungeeignet war und sehr unregelmäßig schmolz.

Diese Reaktionen zeigten deutlich, daß immer noch ein Gemisch vorlag. Da aber nach den vorangegangenen

[1]) Soz. 77. 65.

Arbeiten angenommen werden konnte, daß sich das Orthoxylidin in dem nunmehr vorliegenden Gemisch stark angereichert haben mußte, so wurde, da ja eine typische Reaktion für Orthoxylidin nicht vorhanden ist, probiert, durch irgendeine Salzbildung zum Ziele zu gelangen. Borsäure und Kohlensäure bildeten überhaupt keine Salze, Benzoesäure krystallisierte mit dem Gemisch nicht. Die Behandlung mit Schwefeldioxydgas verlief gleich resultatlos wie früher, obgleich Bornstein und Kleemann die Verbindung des Orthoxylidins mit Schwefeldioxyd so schön beschreiben. Orthophosphorsäure bildete dem Sulfat ähnliche Salze, bei denen eine verschiedene Löslichkeit in Alkohol deutlich bemerkt werden konnte. Jedoch wird dieselbe wahrscheinlich nur auf der Bildung verschiedenbasischer Salze beruht haben. Denn ihre Trennung führte nur zu Xylidinen, die gleichen Siedepunkt mit dem Ausgangsmaterial hatten. Das Tartrat krystallisierte ebenfalls schön, erzielte aber keine Trennung.

Die Zwecklosigkeit dieses Unternehmens ohne Kenntnis des Verhaltens von Orthoxylidin mußte eingesehen werden. Außerdem aber führten eine Cloridausfällung wieder auf den Weg der ursprünglichen Analyse für das jetzige Ausgangsmaterial und es wurde mittelst derselben Reaktionen wie vorher, nochmals as-Metaxylidin, Paraxylidin und v-Metaxylidin aufgefunden, ungefähr zu gleichen Prozenten, nämlich 30 %. Es stellte sich also heraus, daß die obenbeschriebenen Reaktionen alle nur 70 % Ausbeute liefern, woraus sich erklärt, daß ein Xylidin, das technisch auf as-Metaxylidin und Paraxylidin verarbeitet worden ist, Abfallsprodukt wird, das noch je ca. 30 % dieser beiden zu gewinnenden Stoffe enthält.

Allgemeines über die angewandten Reaktionen und Folgerungen.

Aus diesem Beweismaterial läßt sich dann die ungefähre Zusammensetzung des ursprünglich verarbeiteten Materials berechnen. Wenn man annimmt, daß die gefundenen Prozentzahlen von 25 %, 20,4 % und 23 % etwa

70 % des tatsächlichen Gehaltes ausmachen, so ergibt die Rechnung für die effektive Zusammensetzung an

as-Metaxylidin	35 %
Para-Xylidin	28 %
v-Metaxylidin	33 %
	96 %

4 % bleiben an Orthoxylidinen.

Ferner läßt sich schließen, daß ein Xylidingemisch mindestens enthalten muß

13,2 % as-Metaxylidin oder
15,4 % Paraxylidin

um entweder zu einer Krystallisation des essigsauren as-Metaxylidins oder des salzsauren Paraxylidins zu führen. Synthetisch sind diese Zahlen leider nicht weiter bestätigt worden. Die Analyse läßt aber erkennen, daß sie noch viel ungünstiger liegen. Es sei nur daran erinnert, daß z. B. das ursprüngliche Ausgangsmaterial, das doch 28 % Paraxylidin enthält, keine salzsaure Krystallisation ergab.

Auch kann man mit Bestimmtheit annehmen, daß die für alle Xylidine gleichmäßig eingesetzte Ausbeute von 70 % des wirklichen Gehalts sich zu Gunsten oder Ungunsten des einen oder anderen Xylidins verschiebt; so vor allem konnte festgestellt werden, daß das salzsaure Paraxylidin schlechtere Ausbeuten lieferte und in den Xylidinresten immer besonders stark vertreten war. Selbstverständlich ändert sich die Prozentzahl der Ausbeute, wenn ein Xylidin mit anderer Zusammensetzung vorliegt, und zwar so, daß die Technik diese Verluste tatsächlich übersehen kann.

Nehmen wir ein technisches Xylidin an, das 70 % as-Metaxylidin, 25 % Paraxylidin und 5 % der anderen Xylidine enthält, so funktionieren die Reaktionen so, daß sich das abzuscheidende Xylidin in dem anderen Teil der Xylidine, die an der Reaktion nicht beteiligt sind, bis zu 30 % von dem Gewicht dieser nichtbeteiligten Xylidine löst und für die Reindarstellung verloren geht. Wenn also 100 Teile des angenommenen Gemisches mit Essigsäure behandelt werden, so fallen nicht die 70 Teile as-Metaxylidin aus, sondern in dem eigentlichen Restbestand von 30 Teilen

lösen sich 30 % an as-Metaxylidin, d. h. 9 Teile und es werden 61 Teile reines Xylidin gewonnen. In diesen 39 Teilen sind dann 25 Teile reines Paraxylidin oder auf 100 Teile umgerechnet: in 100 sind 64 Teile enthalten und 36 Teile nicht reaktionsfähig, wenn nunmehr eine Chloridausfällung gemacht wird. Es lösen sich wieder 30 %, also etwa 10 Teile, die der Ausfällung durch Salzsäure verloren gehen. Es fallen also nicht 64, sondern nur 54 Teile aus. Die 46 Teile, die zurückbleiben, enthalten dann ca. 10 Teile Paraxylidin, 23 Teile as-Metaxylidin und 13 Teile andere Isomeren, oder in Prozenten ausgedrückt:

21 % Paraxylidin
50 % as-Metaxylidin
29 % andere Xylidine.

Das Beispiel zeigt, daß aus diesem Abfallsprodukt ohne weiteres wiederum 35 % as-Metaxylidin zu isolieren wären.

Wenn man nun der Wahrscheinlichkeit Raum gibt, daß sich die Essigsäure-Reaktion günstiger gestaltet, wie die Chloridausfällung, etwa daß sie zu einander im Verhältnis von 15 : 20 stehen, daß also die Ausbeute an as-Metaxylidin 78 % und an Paraxylidin 62 % betrüge, so würde ein Xylidingemisch zurückbleiben, das ungefähr die Zusammensetzung des hier verarbeiteten hatte. Die tatsächlichen Verluste für die Technik an den zu gewinnenden Reinmaterial berechnen sich unbeschadet dessen auf je 6—7 %, die nicht zu umgehen sein werden.

Die Einsicht in die Funktion der Reaktionen mußte überzeugen, daß es unmöglich sei, durch diese Ausfällungsmethoden zu einem Xylidin zu gelangen, das auch nur einigermassen reines Orthoxylidin gewesen wäre, zumal auch nur ca. 4 % anwesend sein werden. Es war auch schließlich nicht mehr möglich, irgend eine Krystallisation zur weiteren Reinigung zu erhalten, obgleich die Siedekurve immer noch die des Ausgangsmaterials blieb.

Ein anderer Weg der leider infolge Ausgehens des Materials nicht weiter verfolgt werden konnte, scheint geeigneter zu sein, ein an Orthoxylidinen reiches Produkt abzusondern.

Saure Sulfattrennungen.

Die leichte Löslichkeit des v-Metaxylidin-Sulfates beruht darauf, daß es immer ein saures Salz bildet und keine Neigung zeigt, ein basisches Produkt zu liefern, wie sämtliche anderen Isomeren. Alle anderen fallen beim Zusatz von Schwefelsäure als sehr schwer lösliche Salze aus, die auf ein Molekül Schwefelsäure zwei Moleküle Xylidin enthalten, auch wenn man in zwei Molekülen Schwefelsäure löst. Es wurden nun Versuche angestellt, von as-Meta- und von Paraxylidin die sauren schwefelsauren Salze zu erhalten.

Je 20 g der beiden reinen Xylidine wurden mit je 16 g konzentrierter Schwefelsäure und 85 ccm Wasser (ca. 15 %ig) erwärmt und während einiger Stunden unter zeitweiser Wassernachfüllung auf dem Wasserbade stehen gelassen. Jedoch genügte dieses Erwärmen nicht, den entstandenen Niederschlag zu lösen. Daher wurde nach erneuter Zugabe eines kleinen Überschusses von konzentrierter Schwefelsäure 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei allmählich Lösung eintrat. Die Lösung war den Konzentrationsverhältnissen angemessen keine einfach mechanische Lösung von basischem Sulfat, es wäre dazu mehr Wasser notwendig gewesen, sondern zeigte die Umwandlung in saures Salz an. Nach dem Erkalten krystallisierte jedoch beim Paraxylidin ein Teil sofort wieder aus, wahrscheinlich soviel, als mechanisch an basischem Salz in Lösung gehen konnte, während as-Metaxylidin ganz gelöst blieb. Über Nacht schied sich aber bei beiden ein starker Niederschlag aus, woraus gefolgert wird, daß sich das saure Salz wieder in das schwer lösliche basische umsetzt, und sehr unbeständig zu sein scheint.

Eine Probe zu sauren oxalsauren Salzen zu gelangen, mißglückte vollständig.

a) Hochsiedendes Xylidin.

Ein Versuch, das Ausgangsmaterial in saures Sulfat überzuführen lieferte nun folgende bemerkenswerte Resultate.

500 g Rohöl wurden in 400 g konzentrierter Schwefelsäure und 2080 ccm Wasser (ca. 15 %ige Säure) gelöst und am Rückflußkühler erhitzt. Da eine starke Trübung blieb, wurde die Lösung der Dampfdestillation unterworfen. Es ging eine geringe Menge dunkles Öl über, das sich zu Boden setzte. Es wurde im Scheidetrichter abgesondert. Sein Siedepunkt lag zwischen 210 und 225 °, war also keine einheitliche Substanz; es wies einen aufdringlichen Geruch nach aromatischen Aldehyden und Nitrilen auf, derselbe Geruch, der jedesmal bei der Sulfatbildung aus Xylidin wahrgenommen wurde. Aus dem Öl schied sich nach einigen Tagen eine kleine Menge Nadeln ab, die bei 221/222 ° schmolzen. Aus dem Kondenzwasser der Destillation ließ sich ferner ein geringes Quantum Öl ausäthern, das ebenfalls zwischen 210 und 225 ° überging, aber mehr petroleumartigen Geruch zeigte. Leider waren die gewonnenen Mengen so gering, daß eine eingehende Untersuchung des Gemisches nicht möglich war.

Aus der Xylidin-Sulfatlösung, die durch die Dampfdestillation noch soweit verdünnt war, als ob 10 %ige Schwefelsäure angewendet worden wäre, krystallisierte nun während des Abkühlens nichts aus, wie es hätte erwartet werden müssen, wenn noch basische Sulfate vorhanden gewesen wären. Erst am nächsten Tage hatte sich eine sehr harte Kruste auf dem Boden des Kolbens abgesetzt, die eine eigentümliche Warzenbildung und grobe Würfel aufwies, jedenfalls sehr verschieden war von den weichen Blättchen, die die basischen Xylinsulfate bilden. Sie wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge wurde nach einigem Einengen eine zweite Krystallisation gewonnen, die dieselben Eigentümlichkeiten aufwies, wie die ersten. Durch weiteres Einengen war eine ähnliche Krystallisation nicht mehr zu erhalten. Aus diesen gewaschenen Krystallen wurde ein Xylidin frei gemacht, das eine auffallend hohe Siedekurve zeigte. Nach einem geringen Vorlauf ging es gänzlich zwischen 214 und 216 ° über und ergab im ganzen 106 g. Die Acetylverbindung hiervon schmolz zwischen 80 und 90 °, zeigte also an, daß ein Gemisch vorlag; immerhin waren die Siedepunkte so

hoch, daß es näher auf Orthoxylidin untersucht werden mußte. Es gab zunächst mit Essigsäure kein festes Acetat, was allerdings nur besagt, daß weniger als 13,5 % as-Metaxylidin darin enthalten waren. Dafür konnte jedoch eine starke Chlorid-Ausfällung gemacht werden, was den sauren Sulfatproben der reinen Xylidine entspricht. Das Xylidin, etwa 50 % vom Ganzen, das aus dem festen salzsauren Salz gewonnen wurde, war nicht ganz reines Paraxylidin; erst nach viermaligem Umkrystallisieren schmolz seine Acetylverbindung bei 140°. Die Verunreinigungen waren nur as-Metaxylidin, da eine Probe eine geringe Acetatausfällung ergab.

Das Xylidin, das aus der Mutterlauge der Chloridfällung erhalten wurde, siedete nach einem kurzen Vorlauf von 214—218°. Seine Acetylverbindung schmolz nach dem Abpressen bei 105°, nach einmaligem Umkrystallisieren bei 108°, beim zweiten bei 118°. Eine andere Probe dagegen ergab ein Xylid, das nach dem Umkrystallisieren schon bei 93° schmolz. Jetzt konnte aus diesem Xylidin auch wieder eine essigsaure Ausfällung erhalten werden und zwar ergab dieselbe 24 % as-Metaxylidin, oder auf das ursprüngliche Material berechnet, 12 %.

Das aus der essigsauren Mutterlauge erhaltene Xylidin siedete auffallenderweise nunmehr niedriger, sodaß es fraglich erscheint, ob nicht evtl. Orthoxylidin als Acetat zum Teil mitkrystallisiert. Der Vorlauf von 210—215° hatte sich sehr vergrössert, sonst ging es von 215—217° über. Die Acetylverbindung hiervon schmolz bei 92°. Es lieferte abermals ein festes salzsaures Salz, das aber nicht mehr reines Paraxylidin war, wie z. B. schon an der nicht reinen rötlichen Färbung der Krystalle zu erkennen war, die sich zum Teil grünlich färbten. Die Chloriddarstellung führte dann auch nunmehr zu keiner Trennung mehr. Sowohl das feste Salz, als auch die Mutterlauge in der letzten Ausfällung ergaben ein Xylidin, das von 213—217° siedete. Ihre Acetylverbindungen blieben beide weich und zeigten umkrystallisiert den Schmelzpunkt von 90—100°. Es fand sich also hier bestätigt, daß diese Ausfällungen zu keinem Erfolge führen. Nur der hohe Siedepunkt des Xylidins

berechtigt daher anzunehmen, daß man dem Orthoxylidin näher gekommen war.

Es kann also nur zusammengefaßt werden, daß aus der oben ausgeführten Sulftakrystallisation ein Xylidin erhalten war, das 50% Paraxylidin und 12% as-Metaxylidin enthält. Der Rest bleibt ein hochsiedendes Gemisch, in dem man Orthoxylidin bis zu 20% vermuten kann. Vielleicht würde die Wiederholung der sauren Sulfatbildung mit den 38% Rest zu einem Resultat führen, die leider nicht mehr ausgeführt werden konnte, da das Material bei den vielen Proben zu gering geworden war. v-Metaxylidin ist in diesem Gemisch nicht vorhanden gewesen, es hätte sich durch seine Acetylverbindung leicht finden lassen.

b) v-Metaxylidin.

Aber das v-Metaxylidin gibt in der dargestellten sauren schwefelsauren Lösung auch eine bemerkenswerte, gut verwendbare Reaktion.

Als nämlich die Mutterlauge, die keine der zuerst erhaltenen harten Würfelkrystalle mehr ausschied, weiter eingedampft wurde, hatten sich nach dem Erkalten weiche flache Blättchen abgeschieden. Dieselben wurden abgesaugt und auf einen Tonteller gebracht. Sie waren derartig hykroskopisch, daß sie sogar auf dem Tonteller zum Teil zerflossen. Das Xylidin, das daraus erhalten wurde, siedete bei 212—215°. Die Acetylverbindung zeigte von vornherein ohne jede Umkrystallisation den Schmelzpunkt für v-Metaxylid, nämlich 172°.

Die genaue Ausbeute an v-Metaxylidin ließ sich infolge der Verluste auf dem Tonteller nicht feststellen, ungefähr lassen sich 12% auf das ursprüngliche Ausgangsmaterial berechnet, annehmen, eher aber noch mehr als weniger. Aus der Mutterlauge, die einen dunkelrotgefärbten Syrup darstellte, konnte keine Krystallisation mehr erlangt werden. Es muß hier wie bei der Krystallisation anderer Salzgemische angenommen werden, daß die Anwesenheit der Isomeren eine weitere Krystallisation verhindert. Aber es läßt sich trotzdem das v-Metaxylidin aus diesem Gemisch bequem abscheiden.

Während nämlich das v-Metaxylidinsulfat beim Neutralisieren mit Natronlauge infolge seiner Unfähigkeit ein basisches Salz zu bilden, in Lösung bleibt, und beim Überschreiten der Neutralisierung sofort Xylidin frei wird, geben die anderen sauren Sulfate beim Zusatz von Natronlauge einen breiigen Niederschlag, der sich sehr gut absaugen läßt und auf der Bildung der schwerlöslichen basischen Sulfate beruhen wird. In der Mutterlauge, die von diesem Krystallbrei abgesaugt wird, findet sich dann zum größten Teil das noch in dem Sulfat vorhanden gewesene v-Metaxylidin in Lösung, allerdings nicht ganz rein. Der breiige Niederschlag wird am besten mit wenig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, dann nach dem Erkalten abgesaugt und daraus ein Xylidin gewonnen, das so gut wie rein von v-Metaxylidin ist. Es siedet von 209—213 °, stellt also nur ein Gemisch von as-Meta- und von Paraxylidin dar.

Mit diesen Reaktionen, die nur mit billigem Material arbeiten, würde die Abscheidung des reinen v-Metaxylidins in den Bereich der technischen Möglichkeit gezogen. Es wäre das als Abfallsprodukt betrachtete Xylidin nur mit einem Überschuß molekularer Mengen von 10 %iger Schwefelsäure einige Stunden gut zu erhitzen. Die erste und zweite Krystallisation, die das hochsiedende Xylidin enthält, als Abfallsprodukt zu betrachten (20—22 % von dem früheren Abfall) dann bis zu einem dicken Syrup einzudampfen, der nach dem Erkalten eine Krystallisation von reinem v-Metaxylidinsulfat liefert, die gut ausgeschleudert werden kann. Die Mutterlauge wird mit der Hälfte der für die vollständige Alkalisierung notwendigen Natronlauge versetzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene dicke Brei (man verdünnt besser vor dem Zusatz von Natronlauge) ausgeschleudert, und der Brei mit wenig warmer verdünnter Schwefelsäure gewaschen (evtl. überflüssig.) Das Xylidin aus der Mutterlauge von der Ausfällung mit Natronlauge her kehrt in den Betrieb zur Herstellung reinen v-Metaxylidins zurück; das Xylidin aus dem breiigen Niederschlag durch Natronlauge kehrt in den Betrieb zur Darstellung reinen as-Meta- und Paraxylidins zurück.

Ob es allerdings technisch überhaupt Wert hat, das ziemlich seltene v-Metaxylidin fabrikmäßig zu isolieren, bleibt dahingestellt. Auch soll nicht vergessen sein, besonders hervorzuheben, daß es an anderen Xylidingemischen nicht kontrolliert worden ist, wieweit die oben beschriebenen Reaktionen funktionieren. Es ist nicht unmöglich, daß andere Gemische andere Resultate liefern. Zum wenigsten müssen mehr als 12 % v-Metaxylidin vorhanden sein, um eine Krystallisation zu erhalten.

Festgelegt soll noch werden, daß hier der Beweis erbracht wurde, daß die sauren schwefelsauren Salze des as-Metaxylidins, sowie des Paraxylidins noch leichter löslicher sind, als das des v-Metaxylidins, daß sie sich ziemlich ungern bilden, und daß sie sich ziemlich leicht, weniger leicht allerdings von einem Gemisch, wieder in das basische Salz umwandeln, namentlich wenn die Schwefelsäure nicht im Überschuß angewendet wird.

Worauf die Abscheidung des vermeintlichen Orthoxylidinsulfats beruht, ob es ein schwerlösliches saures Sulfat bildet, oder überhaupt nicht befähigt ist, ein solches zu bilden, sondern das schwerlösliche basische Sulfat ausfällt, ist nicht festzustellen gewesen. Wahrscheinlich ist das letztere, worauf das Mitausfallen eines Teiles des Para-Xylidin und einer geringen Menge as-Metaxylidinsulfats ja auch beruht.

Derivate des v-Metaxylidins.

a) v-Metaxylidin 5 Sulfonsäure.

Die während der Trennungsversuche des Rohxylidins gewonnenen Acetylverbindung des v-Metaxylidins war aufbewahrt worden. Sie wurde nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei aus 700 g Wasser nach dem Erkalten 22 g der Acetylverbindung erhalten wurde. Nach Einengen des Wassers konnte eine unbedeutende zweite Krystallisation von 3—5 g abgesaugt werden. Sie bildete bis 3 cm lange weiche Nadeln, schneeweiß, die bei 172° (Kp. 716) schmolzen.

Um das freie Xylidin daraus zu erhalten, wurde sie nach den Angaben von Nölting und Forel[1]) mit 70 bis 75 %iger Schwefelsäure verseift. Es wurden immer Portionen von 50 g verarbeitet. Dieselben wurden in einem Kolben mit einer Mischung von 120 g konzentrierter Schwefelsäure und 30 g Wasser am Steigrohr mittelst eines Ölbades auf 200—220° erhitzt. Nach einer Stunde fiel beim Verdünnen mit Wasser unverändertes Xylid aus. Nach 6 Stunden erhielt man mit Wasser nur Lösung, aus der jedoch mittelst Natronlauge nicht die berechneten Mengen Xylidin (Theorie 37 g) frei gemacht wurden, sondern nur 70 % nämlich 26 g. Da das Material zu wertvoll erschien, um derartige Mängel zu übersehen, wurde versucht, durch längeres Erhitzen bessere Ausbeuten zu erzielen. Nach 8 Stunden Erhitzen war die Ausbeute auf 60 % gesunken, obgleich nicht etwa irgend ein Verkohlungsprodukt zu bemerken war. Nach 14 stündigem Sieden hatte sich aus dem Reaktionsgemisch eine Krystallisation in kleinen dunklen Nadeln abgeschieden. Dieselbe löste sich in Natronlauge, wobei gleichzeitig 16 g Xylidin (43 %) frei wurden, die mit Wasserdampf abgetrieben wurden. Aus dem Destillationsrückstand schieden sich nach schwachem Ansäuern langsam schöne schmale seidenglänzende Prismen ab, die bräunlich gefärbt waren, offenbar die schwerlösliche Xylidinsulfonsäure, die abgesaugt 30 g ergaben. Dieselben entsprechen 18 g Xylidin, die mit dem 16 g abgetriebenem

[1]) B. 21. 3150.

Xylidin zusammen genommen nunmehr eine Ausbeute von 91,6 % berechnen lassen. Es muß demnach schon bei 6 stündigem Erhitzen als Nebenprodukt Sulfosäure entstanden sein. Erklärlich ist diese Bildung dadurch, daß kein Rückflußkühler, sondern einfach ein Steigrohr benutzt wurde.

Da eine Sulfosäure von v-Metaxylidin noch nicht bekannt war, wurde sie nunmehr in größeren Mengen dargestellt und weiter verarbeitet.

Sie läßt sich aus siedendem Wasser gut umkrystallisieren und fällt beim Erkalten in feinen weißen seidenglänzenden Nädelchen, die kein Krystallwasser enthalten, aus. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, etwas mehr in konzentriertem Alkohol. In Benzol und Äther unlöslich. Aus wenig konzentrierter angesäuerter Kochsalzlösung erhält man besonders schön ausgebildete Krystalle, bis 1 cm lange, flache, stumpfe Prismen.

Die Stickstoffbestimmung ergab die richtigen Werte für eine Xylidin-monosulfosäure. Berechnet 6,97 % N
Gefunden 7,30 % N

0,2998 g Substanz ergaben bei 718 mm Barometerstand und 15 ° 19,8 ccm Stickstoff, gleich 7,3 %.

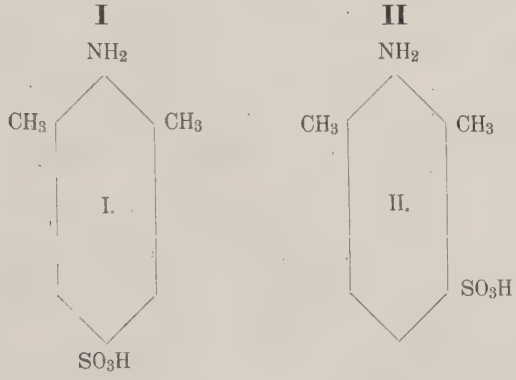
Das Natriumsalz wurde durch Lösen von 5 g Säure in 12,5 ccm einer 10 %igen Natronlauge hergestellt. Nach geringem Eindampfen krystallisierte es wunderschön in bis 5 cm langen, breiten, flachen, reinweißen Prismen aus der ziemlich dunklen rotbraunen Lösung. Es enthält 5 Krystallwasser berechnet 28,7 % Wasser
gefunden 28,3 % „

0,2004 g Substanz lufttrocken verloren im Trockenschrank bei 100—120 ° 0,0566 g an Gewicht = 28,3 %.

Das Bariumsalz war viel löslicher in Wasser, wie das Natriumsalz. Es wurde hergestellt, indem in einer heißen Lösung von 3,2 g festem Bariumhydrat 4 g Sulfosäure gelöst wurden. Durch vorsichtiges Eindampfen erzielte man eine Krystallisation weicher, weißer Nadeln, die konzentrisch angeordnet sich in einem Punkt kreuzten. Sie enthielten zwei Krystallwasser. Berechnet 6,27 % Wasser
Gefunden 5,93 % „

0,2664 g Substanz verloren bei 100 ° 0,0158 g an Gewicht = 5,93 %.

Es fragte sich nun, welche Konstitutionsformel dieser Xylidinsulfonsäure, die ganz einheitlich war, von den zwei möglichen zuzuschreiben ist. Möglich sind nämlich



Von vornherein hat die Formel I die größere Wahrscheinlichkeit, in der Überlegung, daß beim Sulfurieren von gewöhnlichem Anilin auch nur Sulfanilsäure entsteht, die die Sulfogruppe in Parastellung zur Amidogruppe aufweist. Eine Kalischmelze, die zu dem Xylohydrochinon hätte führen müssen, ist kein einwandfreier Beweis und wurde deshalb nicht vorgenommen. Es wird später bei der Darstellung einiger Derivate darauf hingewiesen, in wiefern die Formel I für die richtige anerkannt werden muß.

b) v-Metaxylenol 5 Sulfonsäure.

Die Xylidinsulfonsäure wurde diazotiert. 15,5 g davon wurden in einem geringen Überschuß von Natronlauge, nämlich in einer Lösung von 4 g festem Natriumhydrat, gelöst und dazu eine Lösung von 5,3 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser gegeben. Das Ganze wurde etwas erwärmt und dann langsam zu einem gekühlten Gemisch von 45 g 20 %iger Schwefelsäure und ebensoviel gestoßenem Eis unter Rühren zulaufen gelassen. Beim Eingießen erschien zunächst eine tiefdunkle Färbung, die aber sofort wieder verschwand. Es setzten sich gleich, nachdem alles zugegeben war, allmählich sehr schön ausgebildete bis 1 cm lange haarfeine spitze Nädelchen mit

rötlicher Färbung ab, die beim abfiltrieren filzig zusammenbackten. Nach 10 Minuten wurden sie abgesaugt; es konnte aber nach ein- und zweistündigem Stehen im Eis noch eine zweite und dritte Krystallisation gewonnen werden. Diese Diazosulfosäure war äußerst beständig, sehr schwerlöslich in kaltem Wasser, sodaß sie gut gewaschen werden konnte. Auf einem Tonteller getrocknet, verpuffte sie beim Halten an die Flamme, aber nicht durch Schlag. Sie konnte an freier Luft monatelag aufbewahrt werden, ohne daß sie sich zersetzte.

Ihre Umsetzung zur Xylenolsulfosäure durch Suspendieren in Wasser war in der Kälte nicht wahrzunehmen. Zur vollständigen Umbildung war stundenlanges Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade notwendig. Nach Beendigung der Reaktion, die an dem Aufhören der Stickstoff-Entwicklung zu erkennen war, wurde filtriert und die dunkel rötlich gelbgefärbte Lösung zur Krystallisation eingedampft. Der dicke bordeauxrote Syrup, der schließlich zurückblieb, und intensiven Phenolgeruch aufwies, krystallisierte beim Erkalten in langen fächerförmig aneinandergelagerten Nadeln von roter Farbe, die die freie Xylenolsulfonsäure darstellten. Die Ausbeute übertraf die theoretisch mögliche, was auf Krystallwasser schließen ließ. Sie ist in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich, sodaß ein Umkrystallisieren nicht gelang, in Äther ziemlich löslich, in Benzol unlöslich. Sie schmolz bei 85°. Über diese Temperatur erwärmt, war sie flüchtig und leicht zersetzlich. Infolgedessen war es schwierig, eine Krystallwasserbestimmung auszuführen, die für 1 aq berechneten Prozente von 8,18 %, welche durch die Verbrennung bestätigt wurden, konnten durch Erwärmen bis 85° nicht gefunden werden.

0,2464 g Substanz verloren bis 85° 0,0148 g an Gewicht, gleich 6,0 %, über 100° erwärmt jedoch 0,0302 g, gleich 12,2 %. Die Analyse ergab jedoch die richtigen Werte für die Substanz + 1 aq.

Für die Substanz ohne Krystallwasser wurde berechnet:

an Kohlenstoff 47,52 %,
an Wasserstoff 4,95 %,

mit einem Krystallwasser berechnet:

an Kohlenstoff 43,63 %,
an Wasserstoff 5,454 %,
gefunden wurden:
an Kohlenstoff 43,531 %,
an Wasserstoff 5,456 %.

0,1788 g Substanz ergaben 0,2854 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

Das Natriumsalz der Xylenolsulfonsäure, das durch Lösen derselben in der berechneten Menge Natronlauge hergestellt wurde, krystallisierte nach dem Eindampfen zu langen, spitzen, seidenglänzenden Nadeln wasserhell und fächerförmig, konzentrisch angeordnet, wie die freie Säure. Es war sehr leicht wasser- und alkohollöslich. Die Krystallwasserbestimmung ergab 4 aq.

Berechnet 24,32 % Wasser,
Gefunden 23,84 % „

0,302 g Substanz ergaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0720 g.

Das Bariumsalz war noch wasserlöslicher als das Natriumsalz und konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Nach starkem Eindampfen bis fast zur Trockene wurden Warzen und eine krystalline Haut erhalten.

Das Kaliumsalz war außerordentlich stark hykroskopisch. Die Nadeln, die es bildete, waren denen des Natriumsalzes ganz gleich. Sie zerflossen aber sehr bald an der Luft. Bestimmungen davon konnten nicht angefertigt werden.

c) 4 Nitro v-Metaxylidin 5 Sulfonsäure.

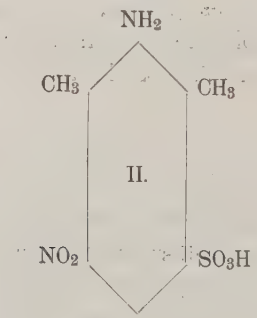
10 g Xylidin Sulfonsäure wurden in 100 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und dazu eine Lösung von 3,1 g (molekulare Mengen) konzentrierter Salpetersäure in 12 g konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise während 10 Minuten zugegeben. Die Lösungen waren eisgekühlt. Nach 10 Minuten wurde das dunkelrotbraune Reaktionsgemisch unter Rühren in einen Liter Wasser von 0° geschüttet. Es schied sich sofort ein dicker gelber flockiger Niederschlag aus, der von der grünlichen Lösung abgesaugt wurde. Eine Reinigung wurde durch Umkrystallisieren

aus heißem Wasser, worin die Säure mit grüner Farbe ziemlich löslich war, bewirkt. Beim Erkalten schieden sich dann feine seidige verfilzte Nadeln ab, die immer gelblich bis bräunlich gefärbt waren.

Bei einer anderen auf dieselbe Art hergestellten Portion genügte diese Reinigung nicht. Es hatte sich infolge ungenügender Kühlung ein Nitramid gebildet, das in Natronlauge nicht in Lösung ging.

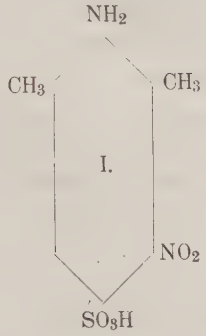
Diese leichte Bildungsweise des freien Nitramids aus der Sulfosäure weist darauf hin, daß die Nitrogruppe in Orthostellung zur Sulfongruppe getreten war. Diese Stellung ist ziemlich unbeständig und es konnte auch an der reinen, umkrystallisierten Substanz bemerkt werden, daß sie sich an der Luft zersetzte. Die Farbe änderte sich dabei und ging schließlich in ein ziemlich dunkles Rot über.

Dies spricht für die vorhin angegebene Konstitutionsformel I der Xylidinsulfonsäure. Denn bei Formel II würde abgesehen davon, daß es zwei Isomere bilden könnten, von denen hier aber nichts wahrgenommen wurde, die Nitrogruppe in der Hauptsache in die Metastellung zur Sulfogruppe getreten sein, also folgenden Körper gebildet haben:



Dieser Körper wäre aber unbedingt beständig gewesen, und hätte kein Nitramid als Zersetzungsprodukt gegeben. Isomerie hatte nicht stattgefunden, was der Formel I wiederum eine Stütze gibt; denn in ihr bleibt es gleich, in welche der beiden freien Stellen die Nitro-

gruppe tritt, sie kann nur ein und denselben Körper bilden, nämlich folgenden:



in dem dann auch die Orthostellung der Nitro- und Sulfongruppe bedingt ist. Dieser Nitrokörper gibt also einen absoluten Beweis für die Parastellung der Amido- und Sulfogruppe in der Xylidinsulfonsäure.

Die Ausbeute der Nitrierung ergab aus 10 g Ausgangsmaterial 10 g Nitroxylidinsulfonsäure, was 80 % der theoretischen Ausbeute entspricht. Der Rest blieb in der verdünnten Säurein Lösung und konnte nicht isoliert werden, da er sich beim Eindampfen zersetzte, wobei die grüne Farbe in rotgelb umschlug.

Die Stickstoffbestimmung in dem Körper ergab die Zahlen für die Nitramidoxylolsulfonsäure,

berechnet: 11,38 % Stickstoff
gefunden: 11,68 % „

0,1892 g Substanz ergaben bei 718 mm Druck und 15° 20 ccm Stickstoff = 11,68 %.

Die Salze dieser Säure waren intensiv gelb gefärbt, leicht löslich in Wasser und verwitterten leicht an der Luft.

Das Natriumsalz, durch Lösen der Säure in den berechneten Mengen Natronlauge hergestellt, krystallisierte in breiten flachen Nadeln, fast blattförmig mit einem Krystallwasser, das es an der Luft leicht abgab und zu fast weißem Pulver zerfiel.

Krystallwasser berechnet: 6,29 % Wasser,
gefunden: 6,06 % „

0,2044 g Substanz hatten bei 100° 0,0124 g an Gewicht verloren.

Das Bariumsalz krystallisierte in langen faserigen Nadeln, die sich beim Absaugen zu Blättern zusammenschoben. Es ist ausgezeichnet durch einen sehr hohen Krystallwassergehalt, der auf 9 aq berechnet wurde und verwittert ebenfalls leicht.

Krystallwasser berechnet: 20,52 % Wasser
gefunden: 20,25 % „
0,1758 g Substanz verloren bei 100° 0,0356 g an Gewicht.

d) 2,5 Diamido 1,3 Xylol 5 Sulfonsäure.

10 g der eben erhaltenen Nitroxylidinsulfonsäure wurde in wenig heißem Wasser suspendiert und mit einer warmen Lösung von 40 g Zinnchlorür in 200 ccm konzentrierter Salzsäure ¾ Stunden lang am Rückflußkühler mäßig erhitzt. Allmählich trat während des Siedens Lösung ein und es entwichen durch den Kühler starke Nebel von Salzsäuregas. Nach Beendigung der Reaktion wurde in die noch heiße Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fiel jedoch infolge der starken Säurekonzentration kein Zinn aus. Daher wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis Krystallisation wahrscheinlich von einem Zinndoppelsalz eintrat.

Darauf wurde nach starkem Verdünnen das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden. Nach erneutem Eindampfen krystallisierte ein in Wasser leicht löslicher Körper in schönen weißen Nädelchen, aus dessen wässriger Lösung nochmals Zinn ausgefällt werden konnte. Es muß also das Zinnsalz vorgelegen haben oder ein Additionsprodukt mit Zinnchlorür[1]).

Nach der zweiten Zinnabscheidung wurde nunmehr eine Krystallisation in glashellen Prismen erhalten, die denen der Xylidinsulfonsäure sehr ähnlich waren. Sie waren in Wasser schwer löslich und konnten gut daraus umkrystallisiert werden.

Die Analyse bestätigte, daß jetzt die freie Diamidoxylolsulfonsäure vorlag.

---

[1]) vgl. Sartig, A. 230, 335.

	Berechnet:	Gefunden:
Stickstoff	12,96 %	12,76 %
Kohlenstoff	44,44 %	43,91 %
Wasserstoff	5,56 %	5,76 %

0,1958 g Substanz ergaben bei 718 mm Druck und 15° 22,6 ccm Stickstoff.

0,2756 g Substanz ergaben 0,4438 g CO_2 und 0,1430 H_2O.

Die Ausbeuten der Reduktion waren sehr geringe und infolge von Substanzmangel mußte es unterlassen werden, Salze dieser Säure darzustellen.

e) 4 Nitro v-Metaxylenol 5 Sulfonsäure.

12 g Nitroxylidinsulfonsäure wurden diazotiert, indem sie in 2 g festem Natriumhydrat mit 20 ccm Wasser gelöst zusammen mit 3,5 g Natriumnitrit in Wasser unter Eiskühlung in 40 ccm einer 20 %igen Schwefelsäure langsam eingerührt wurden. Es entstand ein dicker Niederschlag von der Farbe und Konsistenz einer Mayonnaise. Derselbe ließ sich gut absaugen und auswaschen. Die Diazoverbindung war sehr schwer wasserlöslich und außerordentlich beständig. Nach dem Suspendieren in Wasser trat keine Stickstoffentwicklung ein. Auf dem siedenden Wasserbade begann dieselbe nur sehr wenig und es war ein Erhitzen über freier Flamme notwendig, um eine Umsetzung zu erzielen. Jedoch entstand zugleich dabei ein schwerlöslicher Körper, der keine Sulfosäure mehr war, sondern wahrscheinlich ein Nitroxylenol. Derselbe wurde abfiltriert. Die Lösung wurde eingedampft, es entstand ein tiefroter Krystallbrei; da sich eine Probe davon nicht glatt in Natronlauge löste, wurde die Krystallisation mit Bariumkarbonat neutralisiert und der Rückstand, wahrscheinlich ebenfalls beim Eindampfen entstandenes Nitroxylenol, abfiltriert. Darauf wurde das Barium vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und abfiltriert.

Nach abermaligem Eindampfen wurde ein kirschroter Syrup erhalten, der auf einem Tonteller zu winzigen rotgefärbten weichen Blättchen erstarrte, die ziemlich hygroskopisch waren.

Die Stickstoffbestimmung gab einen etwas zu hohen Wert für die Nitroxylenolsulfonsäure.

Berechnet 5,668 % Stickstoff
Gefunden 6,243 % „

0,245 g Substanz gaben bei 7133 mm Druck und 16° 14 ccm Stickstoff.

Dieser Wert bestätigt nur die außerordentlich leichte Zersetzlichkeit dieser Sulfosäure in einen einfachen Nitrokörper. Die Ausbeute war eine ganz minimale und Salze konnten nicht erhalten werden.

Derivate des Metaxylols aus v-Metaxylidin.

a) Symmetrische Metaxylolsulfonsäure, durch Entamidieren der Xylidinsulfonsäure.

10 g Xylidinsulfonsäure wurden wie bei der Darstellung der Xylenolsulfonsäure beschrieben ist, diazotiert. Der abgesaugte und gewaschene Diazokörper wurde mit wenig Wasser angerührt und in dem 2—3fachen Volumen Alkohol aufgeschlemmt, sodann eine Prise feines Kupferpulver zugesetzt. Es trat sofort eine heftige Reaktion ein, sodaß der Alkohol zu sieden begann. Deutlich machte sich der Aldehydgeruch bemerkbar. Nach dem Erkalten wurde die grüngefärbte Lösung filtriert und der Alkohol abgedampft. Es blieb ein schwachgrüngefärbter krystalliner Brei zurück, der in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich war. Mit Natronlauge gab die wässerige Lösung einen braunen flockigen Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren sich durch Lösen in Ammoniak als Kupfer zu erkennen gab. Es hatte sich also das Kupfersalz gebildet. Um zu der freien Xylolsulfonsäure zu gelangen, wurde das Salz mittelst einer Lösung von 7 g festem Bariumhydrat in das Bariumsalz umgesetzt und das in dunklen Flocken ausgefallene Kupferhydroxyd abfiltriert. Hierauf wurde mit einer verdünnten Lösung von 2,1 g konzentrierter Schwefelsäure das Barium heiß ausgefällt, abfiltriert und die gelblich gefärbte Lösung eingedampft. Es resultierten 7,2 g reine Xylolsulfonsäure in weißen fettigen Blättchen, die in

Strahlen angeordnet waren. Die Ausbeute entsprach ca. 80 % der Theorie.

Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol gleich leicht löslich, sie zeigte scharf den Schmelzpunkt von 72°.

Die Analyse lieferte die richtigen Zahlen für eine Xylolsulfonsäure.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	51,613 %	51,32 %
Wasserstoff	5,376 %	5,255 %

0,1504 g Substanz ergaben 0,2830 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.

Das Natriumsalz wurde durch Eintragen von 5 g Xylolsulfonsäure in eine Lösung von 1,2 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser hergestellt. Es krystallisierte leicht in schönen, weichen, weißen, blätterigen Nadeln von weissem Seidenglanz und zwar mit einem Krystallwasser. Es war weniger leicht löslich in Wasser wie die freie Sulfosäure.

Für den Krystallwassergehalt von 1 aq wurden

berechnet: 7,964 % Wasser
gefunden: 8,008 % „

0,2048 g Substanz verloren bei 100° 0,0164 g an Gewicht.

Das Bariumsalz war ebenfalls nicht sehr leicht löslich in Wasser. Es krystallisierte nur unregelmäßig unter Warzenbildung und glashellen Kugeln, die sich aus kleinen Nädelchen zusammensetzten, in denen 3 Krystallwasser bestimmt wurden.

Berechnet 9,61 % Wasser
Gefunden 9,403 % „

0,2212 g Substanz verloren bei 100° 0,0208 g an Gewicht.

b) Xylolsulfochlorid.

Aus 5 g freier Säure hergestelltes Xylolsulfonsaures Natrium wurde mit einem geringen Überschuß 6 g Phosphorpentachlorid in einem Kolben zusammengemischt und eine halbe Stunde unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit eisgekühltem Wasser stehen gelassen, mehrmals nachgewaschen und dann abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Aus viel Benzol, in dem es einigermassen leicht löslich war, konnte es in langen spiessigen Nadeln erhalten werden. Sein Schmelzpunkt lag genau bei 91°.

c) 1,3 Xylol 5 Sulfamid.

3 g eben erhaltenes Xylolsulfochlorid wurden in 15 bis 20 ccm starkem Ammoniak suspendiert und 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es ballte sich sehr bald das Reaktionsprodukt zusammen und wurde im Kolben zerkleinert. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt und die weisse, granulierte Masse aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es kamen sehr schöne breite, stumpfe Prismen wasserhell beim Erkalten heraus. Ihr Schmelzpunkt lag sehr genau bei 136°.

d) Konstitutionsbeweis.

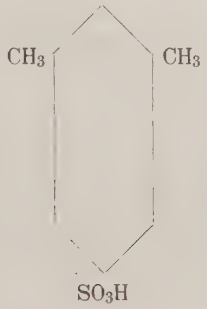
Zunächst hatte es beim Vergleichen der Schmelzpunkte des Sulfamids den Anschein, als wenn hier doch die 1, 3, 4, Xylolsulfonsäure vorgelegen hätte, dessen Sulfamid nach Jacobsen[1]) bei 137° schmelzen soll. Aber beim genaueren Durchsehen der Arbeiten konnte festgestellt werden, daß hier doch eine andere und zwar in der Literatur noch nicht besprochene Sulfosäure vorliegt. Weder Jacobsen[2]) noch Witting und Post[3]) noch W. Iles und Remsen[4]) ist es zunächst gelungen, über die Isomerien der Xylolsulfonsäure zu entscheiden. Rein werden von den genannten Forschern nur die 1, 3, 4, Xylolsulfonsäuren erhalten worden sein, während das als 1, 3, 2 Sulfamid angesprochene Produkt vom Schmelzpunkt 95—96°, dessen Chlorid nicht krystallisieren sollte, sicherlich unrein war. Diese Stellung 1, 3, 2 kommt hier gar nicht in Betracht.

Nach O. Jacobsen[5]) hat die 1, 3, 4 Xylolsulfonsäure, die aus Metaxylol durch direktes Sulfurieren entsteht, selbst den Schmelzpunkt nahe über 50°, die hier erhaltene bei 72°. Sein 1, 3, 4 Sulfochlorid schmilzt bei 34°, das hier erhaltene bei 91°, sicherlich Unterschiede, die keinen Zweifel lassen, dass verschiedene Körper vorgelegen haben. Das Barytsalz der 1, 3, 4 Sulfonsäure, das sonst gleiche Krystallformen

[1]) B. 11. 20.
[2]) B. 10. 1010.
[3]) B. 10. 745.
[4]) B. 10. 1014, 1199.
[5]) B. 11. 20.

aufweist, wie das hier erhaltene, wurde ohne Krystallwasser befunden; in dem hier dargestellten konnten 3 Krystallwasser nachgewiesen werden.

Da die Stellung 1, 3, 2, weil 2 ja die Amidogruppe getragen hatte, ausgeschlossen, die erhaltene Sulfosäure wie aus dem Vergleich mit der von Jacobsen beschriebenen 1, 3, 4 Xylolsulfonsäure hervorgeht, eine andere sein muss, und 1, 3, 4 gleich 1, 3, 6 ist, so bleibt für die hier erhaltene Metaxylolsulfonsäure nur die symetrische Form 1, 3, 5 über:



Mit diesem Konstitutionsnachweis ist auch die Form I der Xylidinsulfonsäure bewiesen. Denn da die Amidogruppe in v-Metaxylidin zwischen den beiden Metylgruppen steht, so befindet sich also die Sulfogruppe in Parastellung zur Amidogruppe, womit auch die oben erwähnten Resultate bei der Nitrirung gut zusammen stimmen.

e) v-Metachlorxylol.

Ebensowenig wie die v-Metaxylidinsulfonsäure bisher dargestellt worden war, ist bisher v-Metachlorxylol und Bromxylol in der Literatur erwähnt worden, zu denen mittelst der Sandmeyerschen Reaktion das v-Metaxylidin leicht führt. Es wurden daher aus dem neben der Xylidinsulfonsäure aus der Verseifung des Acetylderivats erhaltene v-Metaxylidin diese Körper hergestellt, um sie der Vollständigkeit halber auch kennen zu lernen.

Das reine v-Metaxylidin, ein gelblich gefärbtes Öl, siedete zwischen 212 und 214°.

60 g hiervon wurden in 100 ccm (2 Moleküle) konzentrierter Salzsäure und 100 ccm Wasser gelöst. Das Chlorid fiel beim Erkalten aus dieser Lösung in schönen glänzenden Blättchen aus. Unter starker Aussen- und Innenkühlung und ständigem Rühren mittelst eines Rührwerks wurde mit einer möglichst konzentrierten Lösung von 36,5 g Natriumnitrit rasch diazotiert, so dass die Diazolösung innerhalb einer halben Stunde fertig gestellt war. Sie wurde sofort in eine kalte Lösung von 100 g Kaliumchlorid in ca. 200 ccm Wasser gegossen und darauf 75 g Kupferpulver zugesetzt. Es wurde hierzu das staubförmige Kupferpulver Ullmann C benutzt, das gegenüber dem nach Gattermann [1]) hergestellten den Vorteil hat, unbedingt zinkfrei zu sein und noch viel feiner verteilt ist. Es trat sofort langsame aber stetige Stickstoffentwicklung ein. Nach 12 Stunden hatte sich das Kupferpulver zu fettigen Tropfen zusammengeballt, zu Boden gesetzt und beim Erwärmen konnte keine Stickstoffentwicklung mehr wahrgenommen werden. Durch Wasserdampf-Destillation wurde nunmehr ein rötliches Öl übergetrieben, das weder auf dem Wasser schwamm, noch sich zu Boden setzte, sondern die einzelnen Öltropfen waren im Wasser suspendiert, mussten also genau das gleiche spezifische Gewicht haben als Wasser.

Das Öl wurde mit Natronlauge mehrmals gewaschen und da ein Nachspülen mit Wasser nicht möglich war, weil das Öl vom Wasser nicht getrennt werden konnte, sodann mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nun mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfem des Äthers wurde rektifiziert. Nach einem Vorlauf von 150—170° gingen von 170—180° ein hellgelbes Öl über, das einen aromatischen Geruch sehr ähnlich dem des Chlorbenzols aufwies. Es konnte durch Fraktionieren nicht weiter gereinigt und kein fester Siedepunkt festgelegt werden, da die Ausbeute, wie zu erwarten stand, sehr gering war. Sie betrug 16 g entsprechend 23 % der Theorie. Es war ein ungünstiges Resultat zu erwarten, weil die Umsetzung der Amidogruppe nach der Sandmeyer'schen oder Gattermann'schen Synthese durch die besetzte Ortho-

[1]) B. 23. 1218.

stelle sehr behindert wird. Und hier sind beide Orthostellen mit Methylgruppen versehen.

Das erhaltene Öl ist trotz des ungenauen Siedepunktes einigermassen rein gewesen, seine Chlorbestimmung ergab ein Minus von 3 %.

Berechnet 25,26 % Chlor.
Gefunden 22,35 % „

0,2974 g Substanz ergaben 0,2698 g Chlorsilber.

f) v-Metabromxylol.

30 g Xylidin wurden wie oben beschrieben, mit 19 g Natriumnitrit möglichst rasch diazotiert. Die rötlich gefärbte Diazolösung wurde zu einer Lösung von 100 g Bromkalium in 200—300 ccm Wasser gegeben und die Umsetzung durch dasselbe Kupferpulver (40 g) und Stehenlassen über Nacht bewirkt. Das dunkel gefärbte Öl, das mit Wasserdampf abgetrieben wurde, wurde mit Natronlauge versetzt und nochmals der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das hellgelbe Öl, das sich zu Boden setzte, wurde getrocknet und fraktioniert. Es siedete von 130—230°. Die Fraktion von 170—200° wurde für sich nochmals destilliert. Der Hauptanteil derselben ging von 195—200° über. Die Ausbeute hiervon betrug 6,5 g = 14 % der Theorie. Wenn schon die Ausbeute an Chlorxylol ungünstig war, so muß sie hier direkt als schlecht bezeichnet werden. Denn es war von den 6,5 g die zwischen 195—200° übergegangen waren, nicht möglich, auch nur annähernd Resultate bei der Brombestimmung zu erzielen. Also auch diese 6 g waren absolut nicht rein. Es steht daher nicht fest, ob der Siedepunkt des v-Metabromxylols zwischen 195 und 200° liegt.

Derivate des v-Metaxylenols.

a) v-Metaxylenol.

Als reichliches Nebenprodukt bei der Darstellung des Chlor- und Bromxylols konnte das v-Metaxylenol isoliert werden. Es wurde aus den alkalischen Waschwässern durch Ansäuern und Abtreiben durch Wasserdampf gewonnen. Es ging hierbei als Öl über, das zum Teil schon

im Kühler erstarrte. Neben dem festgewordenen Öl krystallisierten aus dem trüben Kondenzwasser nach dem Erkalten eine Menge sehr lange haarfeine filzige Nadeln, schneeweiß und seidenglänzend aus. Sie wie auch das Produkt aus den Öltropfen schmolzen scharf bei 49°, was die Reinheit des verwendeten v-Metaxylidins beweist. In Wasser ist des Xylenol ziemlich wenig löslich, leicht in Alkohol und Benzol. Aus letzteren kann es beim Verdunsten des Lösungsmittels in sehr schönen, scharfkantigen Prismen erhalten werden.

Es zeigte mit Eisenchlorid zwar keine auffallende Färbung, aber eine sehr eigentümliche Reaktion, die wunderbarerweise noch nicht bemerkt worden ist. Bei grosser Verdünnung in wässeriger Lösung trat beim Zusetzen von Eisenchlorid momentan schwache Grünfärbung ein, alsbald zeigte sich jedoch eine Trübung und es erfolgte allmählich unter Umschlag der Färbung in hell- bis rotbraun ein feiner, flockiger, roter Niederschlag, der nach langem Stehen schließlich schmutzig-braun wurde. In größerer Konzentration fielen sofort dicke rotbraune Flocken aus. In alkoholischer Lösung gibt es nur schwache Grünfärbung. Beim Verdünnen derselben mit Wasser tritt allmählich eine braune Trübung ein und nach mehreren Stunden hat sich ein feiner schlammiger, ziegelroter Niederschlag zu Boden gesetzt, während die Lösung wieder grüne Farbe zeigte. Namentlich die letzte Reaktion ist sehr auffallend und kann gute Dienste zum Erkennen des v-Metaxylenols tun.

Das Xylenolnatrium ist in konzentrierter Natronlauge außerordentlich schwer löslich und wird aus einer solchen Lösung in feinen glänzenden Nädelchen erhalten, die starken Phenolgeruch haben.

Die Acetylierung des Xylenols durch Behandeln der Benzollösung mit Essigsäureanhydrid gelang nicht. Es krystallisierte nach dem Abdampfen des Benzols unverändertes Xylenol aus.

b) Nitroxylenol.

Eigentümlich war auch das Verhalten des Xylenols beim nitrieren. 3 g Xylenol wurden in 10 g konzentrierter

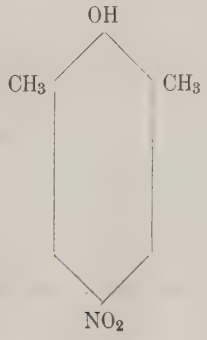
Schwefelsäure gelöst. Es schied sich beim Kühlen die Xylenolsulfonsäure, die aus der Xylidinsulfosäure durch Diazotieren erhalten worden war, in feinen blätterigen Nadeln von derselben roten Farbe, wie die damals erhaltene, aus. Die Xylenolsulfonsäure ist also in konzentrierter Schwefelsäure schwer löslich. Hierzu wurde unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 5 g rauchender Salpetersäure (Überschuß von 3 Molekülen) in 10 g konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt und gut durchgerührt. Nach etwa 10 Minuten wurde das tiefdunkle Reaktionsprodukt in ein Gemisch von 50 g Eis und 50 ccm Wasser gegossen. Es fielen unter Entwicklung von Stickoxydgasen dunkelbraune Flocken aus, dieselben wurden abgesaugt und konnten aus ca. 40%igem heißen Alkohol gut umkrystallisiert werden. Es wurden so starkglänzende braune Blättchen erhalten, die bei 167° genau schmolzen. Sie waren in Wasser so gut wie unlöslich.

Nach der sonst auf diese Weise leichten Bildungsart der Trinitrophenole mußte auch in dem hier erhaltenen Körper das Trinitroxylenol vermutet werden. Es hatte sich aber, wie die Analyse zeigte, nur das Mononitroprodukt gebildet.

Für Mononitroxylenol	berechnet:	gefunden:
für Kohlenstoff	57,47 %	57,204 %
„ Wasserstoff	5,39 %	5,485 %
„ Stickstoff	8,38 %	8,466 %

0,1272 g Substanz gaben 0,2668 g CO_2 und 0,0628 H_2O. 0,1368 g Substanz gaben bei 713 mm Druck und 14° 10,6 ccm Stickstoff.

Die Konstitution wird wahrscheinlich die folgende sein:



denn es ist anzunehmen, daß die Nitrogruppe die Stelle der Sulfogruppe einnimmt, und nach der oben erkannten Xylenolsulfonsäure ist das die Parastellung zur Phenolgruppe.

Bei einem zweiten Versuch, das Trinitoxylenol wie oben beschrieben, zu erhalten, bei dem ein größerer Überschuß rauchender Salpetersäure angewendet und nur zeitweise Wasserkühlung gebraucht wurde, trat nach vollständigem Zugeben der Salpetersäure unter starker Entwicklung nitroser Gase explosionsartige Zersetzung ein. Es scheint nicht möglich zu sein, ein Trinitoxylenol vom v-Metaxylenol zu erhalten.

c) Dibromxylenol.

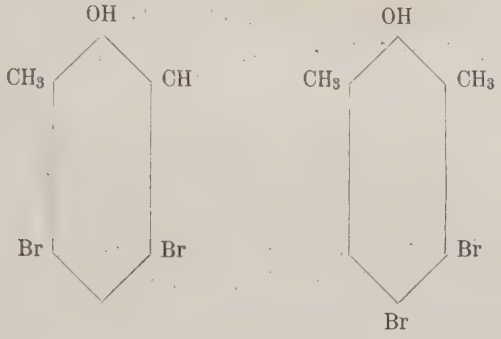
Eine ähnliche Erfahrung mußte bei der Darstellung des Tribromxylenols gemacht werden. 3 g Xylenol wurde in wenig Alkohol gelöst und unter Wasserkühlung allmählich 10 g (3 Moleküle) Brom zutropfen gelassen. Es entstand eine rote Lösung, aus der am nächsten Tage eine Krystallisation sammetartiger Nädelchen von roter Farbe ausgeschieden waren. Sie waren in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisierten daraus unrein in gelben Strahlenbündeln. In Wasser war der Körper unlöslich; aus sehr verdünntem Alkohol dagegen wurden reinweiße filzige Nädelchen erhalten, die scharf bei 89/90° schmolzen. Am einfachsten gelang eine Reinigung des Körpers durch Lösen in verdünnter Natronlauge, filtrieren und ausfällen mit verdünnter Salzsäure. Auf diese Weise erhielt man ihn in schneeweißen, filzigen Flocken.

Der Schmelzpunkt sowie die Farbe deutete darauf hin, daß kein Tribromxylenol entstanden sei, da alle Tribromxylenole gelb sind und bedeutend höher schmelzen. Die Analyse ergab, daß sich trotz Anwendung von 3 Molekülen Brom nur Dibromxylenol gebildet hatte.

Berechnet für Dibromxylenol 57,14% Brom
Gefunden . . . . . 56,59% „

0,154 g Substanz ergaben 0,2048 g Bromsilber.

Welches der beiden möglichen Dibromxylenole entstanden sei, konnte nicht entschieden werden, da leider



weiteres Ausgangsmaterial fehlte, konnte auch nicht festgestellt werden, ob sich ein Tribromxylenol überhaupt nicht bildet.

Bixylyle.

Da der Kohlenwasserstoff 2, 6; 2′, 6′ Tetramethyldiphenyl noch unbekannt war, sollte er, ausgehend vom v-Metajodxylol nach der von Ullmann ausgearbeiteten Methode[1]) hergestellt werden. Um dieses Verfahren kennen zu lernen, wurden auch aus as-Meta- und aus Para-Jodxylol die schon von Ullmann erhaltenen Bixylyle dargestellt.

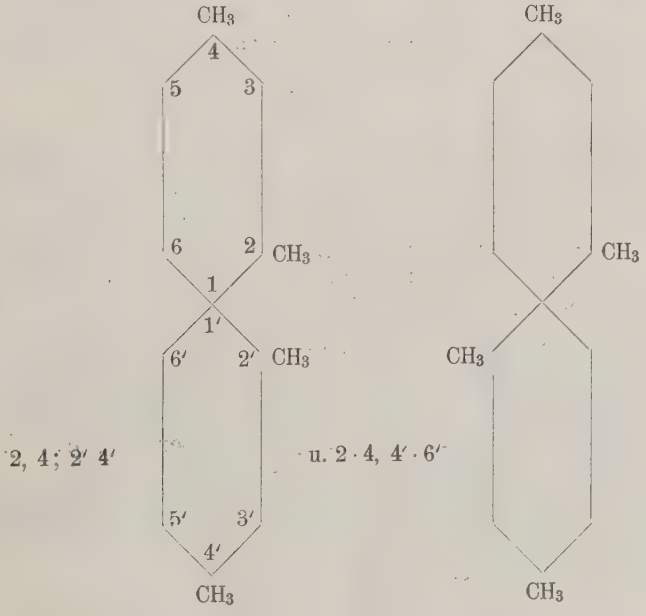
Es wurde zu diesem Zwecke zunächst aus dem im Laufe der Arbeit reinerhaltenen as-Meta- und Para-Xylidin durch Umsetzung ihrer Diazoverbindung mit Jodkaliumlösung in der gewohnten Weise die entsprechenden Jodxylole dargestellt. Das as-Metajodxylol 1, 3, 4, siedete von 228—232°, das Parajodxylol 1, 4, 2 von 226—230°.

Nach mehreren mißlungenen Versuchen, die daran scheiterten, daß zu wenig erhitzt wurde, nahm das Verfahren schließlich hier folgende Formen an. In einem geräumigen sogenannten „Bromierungskolben“ mit seitlichem Ansatzrohr zum Kühler wurden 30 g Jodxylol über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Beim Siedebeginn wurden durch das geradeaufsteigende Rohr allmählich ungefähr während 10 Minuten 30 g von dem schon einmal erwähnten Kupferpulver (Kupferbronze) Ullmann C., wie der Verfasser der Reaktion es angibt, in kleinen Portionen zugegeben. Da die Einwirkungstemperatur des Kupfers zwischen 220 und 230° hier mit den Siedepunkten der Jodxylole zusammenfällt, so war die Reaktion durch das Erhitzen am Rückflußkühler sehr vereinfacht. Die vorgeschriebene Steigerung der Temperatur bis 260° trat allmählich von allein ein. Denn durch die Bildung von Bixylyl wurde der Siedepunkt der Reaktionsmasse fortdauernd ungefähr bis 260° erhöht. Nach drei Stunden konnte das Erhitzen abgebrochen werden. Nach dem Erkalten stellte sich das Reaktionsprodukt mit dem Kupferpulver als eine homogene fettige, fast trockene Masse dar. Es wurde sorgfältig 4—5 mal mit je ca. 50 ccm Äther ausgeschüttelt, sodann der Äther verdampft.

[1]) A. 332, 45.

2,4; 2′,4′ Tetramethyldiphenyl.

Bei der Verarbeitung von as-Metajodxylol auf diese Weise wurde ein brauner Rückstand erhalten, der von 230—300° siedete. In einzelne Fraktionen zerlegt, reicherte sich die Fraktion von 280—290° an, von der schließlich der Hauptanteil zwischen 283—286° überging. Es waren aber mittelst Kupferoxyd immer noch Spuren von Halogen nachweisbar. Die Ausbeute erreichte etwa 50% der Theorie. Der Geruch nach Kopaivabalsam war deutlich. Trotz dem mit Ullmann übereinstimmenden Siedepunkt konnte auch durch stundenlanges Stehen in Kältemischung von minus 15° keine Krystallisation erzielt werden, wie Ullmann sie schon aus der Fraktion von 250—300° abgeschieden hat. Es zeigte sich nur eine Trübung, die bei Zimmertemperatur wieder verschwand. Es ließe sich bedenken, ob nicht evtl. zwei Isomere Kohlenwasserstoffe entstehen und die hier beschriebene Ausführung der Reaktion, die allerdings kaum von der nach Ullmann abweicht, besonders günstig für Isomeriebildung gewesen ist. Es liegt jedenfalls die Möglichkeit vor, daß folgende zwei Bixylyle aus as-Metajodxylol entständen.



2, 4; 2′ 4′ u. 2·4, 4′·6′

Vielleicht verhinderte die Anwesenheit der beiden nebeneinander eine krystalline Ausscheidung.

Es wurde versucht, den erhaltenen Kohlenwasserstoff zu einer Säure zu oxydieren.

I. Oxydation.

Zuerst wurde Chromsäure in Eisessiglösung als Oxydationsmittel angewandt und zwar in solchen Mengen, daß gerade zwei Methylgruppen oxydiert werden konnten. 5 g 2,4; 2',4' Bixylyl wurden in wenig Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Dazu tropfte langsam durch den Rückflußkühler eine Lösung von 11 g Chromsäure in 100 g Eisessig, so daß in einer Stunde alles zugegeben war, Es wurde dann noch eine Stunde über freier Flamme zum gelinden Sieden erhitzt. Die Farbe des Reaktionsgemisches war dann schön smaragdgrün und zeigte an, daß die Oxydationswirkung nicht ausgeblieben war. Nach dem Erkalten wurde durch Zusatz von Natriumkarbonat und Erhitzen Chromhydroxyd abgeschieden und abfiltriert. Es resultierte eine braune Lösung, aus der sich nach Ansäuern mit Salzsäure ein harziges Öl abschied, das sich in Natronlauge nicht wieder lösen ließ. Es machte den Anschein eines Aldehydharzes. Eine Säure war also nicht entstanden.

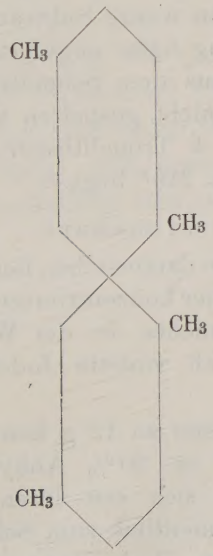
II. Oxydation.

Es wurde Salpetersäure als Oxydationsmittel verwendet. 5 g des Kohlenwasserstoffs wurden mit 25 g konzentrierter Salpetersäure und 80 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Eine Oxydationswirkung war nicht zu bemerken. Denn nach 48 stündigem Kochen war das Öl noch nicht verschwunden, nur dickflüssig geworden. Es wurde ausgeäthert. Man erhielt einen braunen stark nach Stickoxyd riechenden Rückstand. Derselbe wurde alkalisch mit Wasserdampf übergetrieben. Es ging ein grünlich gefärbtes Öl über (ca. 4 g), das unverändertes Ausgangsmaterial war. Aus dem Destillationsrückstand fiel nach dem Ansäuern ein harziges Öl genau gleich dem aus der Chromoxydation erhaltenen. Es löste sich ebenfalls nicht in Natronlauge, war also keine Säure.

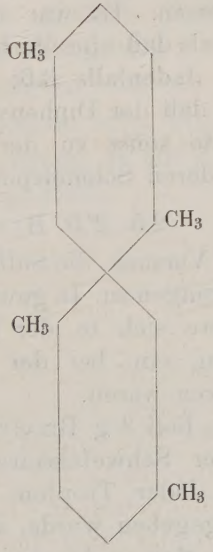
2,5; 2′,5′ Tetramethyldiphenyl.

Das nach der oben angegebenen Methode ausgeätherte Produkt nach der Verarbeitung von Parajodxylol wurde nach dem Abdampfen des Äthers rektifiziert. Hier war während des Vorlaufs zwischen 130 und 140° ein bedeutender Übergang, so daß die Bildung von Xylol bei dieser Reaktion genau festgestellt werden konnte. Sonst war der Vorlauf sehr gering. Das Thermometer stieg ziemlich rasch bis 270°. Beim nochmaligen Destillieren der Fraktion von 275—285° ging fast alles zwischen 279 und 282° über. Die Ausbeute betrug hier aus 50 g Jodxylol 12 g Bixylyl, was 54% der Theorie entspricht. Der Geruch war sehr ähnlich dem des 2,4 2′,4′ Bixylyl.

Auch hier gelang es nicht, trotz des recht einheitlichen Siedepunktes eine Krystallisation zu erhalten. Auch hier wäre Isomeriebildung denkbar. Es könnten zwei folgende Kohlenwasserstoffe gebildet sein:



2,5; 2′,5′



2,5; 3′ · 6′

Oxydation.

Als Oxydationsmittel wurde hier Kaliumpermanganat in neutraler Lösung benutzt. 5 g 2,5; 2′,5′ Bixylyl wurden mit 16,2 g Kaliumpermanganat in 300—400 ccm Wasser ca. 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es war keine Entfärbung eingetreten, die durch Zusatz von Alkohol, nachdem unverändertes Ausgangsmaterial durch Wasserdampfdestillation entfernt war, rasch erreicht wurde. Die klare Lösung wurde nunmehr vom gebildeten Mangandioxyd abfiltriert und angesäuert. Die Lösung blieb vollkommen klar. Erst auf Zusatz einiger Mengen Kochsalz hatten sich über Nacht eine geringe Anzahl weißer Blättchen abgesetzt, die unter Verpuffen vollständig verbrannten. Durch erneuten Zusatz von Kochsalz konnte noch eine zweite Menge erhalten werden. Einmal aus der Lösung abgeschieden, war die Substanz in Wasser nicht mehr leicht löslich, wohl aber in Natronlauge. Es war also eine Säure. Sie hatte keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlte bei 320—330° ohne zu schmelzen. Es war leider zu wenig Substanz erhalten worden, als daß eine Verbrennung hätte angefertigt werden können. Jedenfalls läßt sich aus dem Schmelzpunkt entnehmen, daß der Diphenylkern nicht gespalten worden ist. Man hätte sonst zu der 1, 2, 4 Trimelithsäure kommen müssen, deren Schmelzpunkt bei 216° liegt. [1])

2,5; 2′,5′ Bixylylsulfonsäure.

Ein Versuch, die Sulfonsäure darzustellen, ließ folgende Beobachtungen zu. In gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure löste sich in der Kälte nichts, in der Wärme trat Zersetzung ein, bei der deutlich violette Joddämpfe zu konstatieren waren.

Man ließ 3 g Bixylyl langsam zu 12 g konzentrierter rauchender Schwefelsäure mit ca. 20% Anhydridgehalt tropfen. Jeder Tropfen mußte sich erst lösen, ehe ein neuer zugegeben wurde, was namentlich zum Schluß ziemlich lange Zeit in Anspruch nahm. Dabei trat nur geringe Erwärmung ein, so daß eine zeitweise Wasserkühlung genügte. Nach vollständiger Lösung fiel auf Zusatz von

[1]) Beilstein, 2, 20 10.

wenig Wasser ein dicker weißer körniger Krystallbrei aus, der abgesaugt werden konnte und auf einen Tonteller gebracht wurde. Die weiche fettige Masse wurde aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Dabei konnten zwei Körper isoliert werden. Gleich nach dem Filtrieren noch aus dem warmen Wasser fiel sehr voluminös ein gallertartiger Körper aus, der keine Krystallisation zeigte und bei 250° unter Zersetzung schmolz. Aus der klaren Lösung erhielt man nach dem Eindampfen schöne, weiße, spitze Prismen, deren Schmelzpunkt scharf bei 178° lag. Es ließ sich wegen ungenügenden Materials nicht feststellen, ob die Verschiedenheit der Körper auf Bildung einer Mono- und Disulfosäure beruhte, oder ob zwei verschiedene Monosulfonsäuren vorlagen. Die Bariumbestimmung, die von dem Bariumsalz eines nicht umkrystallisierten Teils der Säure gemacht wurde, läßt auf ein Gemisch von Mono- und Disulfosäure schließen.

Berechnet für Monosulfosäure: 19,16% Barium
„ „ Di- „ „ : 32,16% „
Gefunden: . . . . . 24,73% „

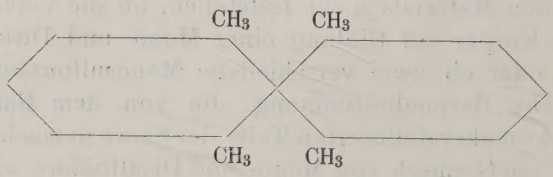
0,4198 g Substanz ergaben 0,1764 g Bariumsulfat.

2,6; 2′,6′ Tetramethyldiphenyl.

Um zu diesem noch unbekannten Kohlenwasserstoff zu gelangen, wurde zunächst aus v-Metaxylidin das Jodxylol hergestellt, dessen Siedepunkt auf 228—230° angegeben ist.[1]) Es wurden aus 60 g Xylidin nach dem üblichen Verfahren über die Diazolösung hin nach Auswaschen mit Natriumthiosulfat und Natronlauge 32,5 g der Fraktion von 225—230° an v-Metajodxylol erhalten, das ein hellgelbes Öl bildete. Die Ausbeute entsprach 28% der Theorie und gestaltete sich bei diesem Xylidin also bedeutend ungünstiger wie bei allen anderen Isomeren, die durchschnittlich 50 bis 60% lieferten. Nach 3stündigem Erhitzen des v-Metajodxylols mit Kupferpulver war der Geruch darnach, der sehr an Anis erinnert, verschwunden. Nach dem Ausäthern und Verdampfen des Äthers blieb ein Rückstand, der beim Fraktionieren einen Vorlauf bis 265° ergab, und dann bis 275° vollständig überging, in der Hauptsache um 270°.

[1]) J. pr. (2) 61, 324.

Die Ausbeute aus 32 g betrug 7 g Bixylyl = ca. 50% der Theorie. Sehr auffallend ist der Geruch, der von den anderen Bixylylen abweicht. Er ist mit dem Duft von Cedernholz zu vergleichen. Der Siedepunkt liegt tiefer wie der der anderen Bixylyle. Auch hier konnte bei stundenlangem Kühlen auf —10° kein festes Produkt erhalten werden. Das Öl trübte sich und wurde dickflüssig. Isomerie ist hier ausgeschlossen, es kann nur ein Kohlenwasserstoff entstehen nämlich:



Die Verbrennung zeigte, daß der Körper noch nicht rein war. Berechnet wurden für C_{16} H_{18}

91,43 % Kohlenstoff und 8,57 % Wasserstoff,
gefunden 87,99 % „ „ 8,984 % „
0,2226 g Substanz ergaben 0,7182 g CO_2 und 0,1800 g H_2O.

Gegen Oxydation und Schwefelsäure verhielt sich auch dieses Bixylyl ebenso träge wie die anderen. Seine Sulfonsäure war bedeutend leichter löslich, wie die anderen, da sie durch Zusatz von Wasser zu der Lösung in rauchender Schwefelsäure nicht abgeschieden werden konnte. Die Isolierung derselben durch das Bariumsalz lieferte kein reines Produkt.

Nach diesen Resultaten mit der Reaktion von Ullmann ließe sich sagen, daß sie zwar eine sehr bequeme Arbeitsweise gestattet, aber nur unreine und sehr schwer zu reinigende Produkte liefert. Rückbildung von Xylol konnte nur bei dem Paraderivat bemerkt werden. Jedoch wurde auch in der hochsiedensten Fraktion jedes Reaktionsproduktes immer noch Halogen spurenweise nachgewiesen.